

382.650

-1-

255.000

2 MAR



# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO

PARA LA FABRICACION DE ALCOHOLES  $\alpha$ -ETILENICOS"

a favor del

Institut Français du Pétrole, des Carburants et  
Lubrifiants

domiciliado en RUEIL-MAIMAISON (Seine et Oise), Francia,

PRIORIDAD de la solicitud de patente francesa nº  
890.672 del 10 de marzo de 1962.

INVENTORA: Srta. Geneviève Clement, de nacionalidad  
francesa.

).(



282

1 MAY

Los alcoholes  $\alpha$ -etilénicos constituyen una materia prima importante para la síntesis orgánica. Es así, por ejemplo, que se pueden deshidratar dando diolefinas conjugadas, utilizables especialmente para la fabricación de cauchos sintéticos.

5

Un procedimiento conocido para la fabricación de dichos alcoholes, consiste en tratar por calor o por agentes químicos los hidroperóxidos obtenidos por oxidación de los hidrocarburos etilénicos por medio de oxígeno o de aire, a una temperatura moderada.

10

Sin embargo, los procedimientos conocidos de conversión de los hidroperóxidos de hidrocarburos etilénicos en alcoholes  $\alpha$ -etilénicos presentan diversos inconvenientes; unos consumen en efecto agentes de reducción costosos, tales como el sulfito de sodio o el ioduro de potasio, mientras que otros no permiten obtener el alcohol etilénico con un rendimiento y una pureza industrialmente satisfactorios.

15

El empleo de agentes de reducción costosos para esta reacción, se explica por el hecho de que hasta el presente no ha podido ser desubierto ningún procedimiento industrialmente satisfactorio que utilice hidrógeno, agente de reducción particularmente económico.

20

En efecto, como se ha constatado, los catalizadores de hidrogenación anteriormente propuestos para la reducción de los hidroperóxidos no son satisfactorios, ya sea porque son eficaces únicamente a temperaturas elevadas, por ejemplo superiores a  $80^{\circ}\text{C}$ , que los hidroperóxidos de olefinas no pueden soportar sin descomposición en productos indeseables, en particular aldehidos o cetonas, o bien porque son poco selectivos y reducen simultáneamente la función hidroperóxido y la doble ligadura etilénica, conduciendo así a la formación de alcoholes, saturados. Además, como el hidroperóxido de olefina se encuentra generalmente en solución en la olefina

25

30



282  
LA MAR

correspondiente, la doble ligadura de la olefina se encuentra simultáneamente hidrogenada, lo que constituye un inconveniente suplementario. Es así, por ejemplo, que el paladio, el platino y el níquel resultaron inutilizables en razón de su mala selectividad.

5

La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permita reducir catalíticamente por medio del hidrógeno, los hidroperóxidos de hidrocarburos etilénicos a alcoholes  $\alpha$ -etilénicos, con un rendimiento elevado y sin formación apreciable de productos secundarios indeseables.

10

Dicho procedimiento consiste esencialmente, en poner en contacto hidrógeno gaseoso con el hidroperóxido de hidrocarburo líquido, en presencia de un catalizador de paladio-plomo, paladio-bismuto o paladio-plomo-bismuto, conteniendo igualmente la mencionada solución, en estado disuelto, una base nitrogenada orgánica y un solvente hidrófilo.

15

El presente procedimiento puede ser aplicado a los hidroperóxidos de hidrocarburos etilénicos acíclicos o cíclicos que contienen por ejemplo de 4 a 20 átomos de carbono, aunque el límite de 20 puede ser sobrepasado sin inconveniente. Sin embargo, es para el tratamiento de los hidroperóxidos de hidrocarburos etilénicos que contienen de 4 a 6 átomos de carbono que el procedimiento presenta el máximo de interés, en particular para el tratamiento de los hidroperóxidos de butenos, de pentenos y de hexenos, y sobre todo del hidroperóxido de ciclohexeno. Se puede no obstante aplicar el procedimiento de la presente invención a los hidroperóxidos de heptenos, de dodecenos, de cicosenos y de cicloocteno, por ejemplo.

20

25

El hidrocarburo en el cual se encuentra disuelto el hidroperóxido puede ser elegido entre los hidrocarburos saturados y/o etilénicos, cíclicos y/o acíclicos, o también entre los hidrocarburos aromáticos o alquilaromáticos o las mezclas de dichos hidrocarburos.

30



282

Estos hidrocarburos contienen ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, entendiéndose que sólo serán considerados los que se encuentran en estado líquido a la temperatura y bajo la presión de la reacción. Se podrá entonces utilizar, por ejemplo, el butano, el hexano, el dodecano, el ciclohexano, el decahidronaftaleno, el hepteno, el ciclohexeno, el benceno, el xileno, o sus mezclas. Un caso particular es el del producto bruto de la reacción de hidroperoxidación de los hidrocarburos etilénicos, consistente en una solución de hidroperóxido de hidrocarburo etilénico en el hidrocarburo etilénico correspondiente no transformado. Se ha constatado que el mencionado hidrocarburo era prácticamente inerte con respecto al hidrógeno en las condiciones de reacción, lo que constituye un hecho sorprendente dado que la doble ligadura no está hidrogenada, y ventajoso ya que es entonces posible tratar el producto bruto de la hidroperoxidación, sin tener que eliminar el hidrocarburo etilénico no transformado.

La concentración del hidroperóxido en este hidrocarburo puede estar, por ejemplo, comprendida entre 2 y 85% en peso.

El catalizador puede ser preparado por reducción en fase acuosa de un óxido o de una sal de paladio, de preferencia el cloruro de paladio, disuelto o puesto en suspensión en una fase acuosa; la reducción puede ser obtenida por medios conocidos con ayuda de hidrógeno o de un agente de reducción químico tal como, por ejemplo, el formiato de sodio. Esta reducción es acompañada o de preferencia seguida por la puesta en contacto del paladio metálico resultante con una solución de una sal de plomo y/o de bismuto en un solvente conveniente, por ejemplo una solución acuosa de acetato o de nitrato de plomo o de bismuto. El catalizador obtenido es entonces separado de la solución precitada, y puede ser utilizado tal cual, preferentemente después de secarlo.



32550

Se puede utilizar el catalizador tal como se presenta o después de depositarlo sobre un soporte inerte como, por ejemplo, la alúmina o el carbonato de calcio.

5 En caso de emplear un soporte, este último podrá ser impregnado con una solución de una sal de paladio, y dicho soporte impregnado será sometido a reducción antes o después del tratamiento con una sal de plomo y/o bismuto, como se indicó anteriormente.

Para la fabricación de estos catalizadores, se podrán utilizar procedimientos ya conocidos.

10 La proporción de paladio puede ser tan débil como se quiera, y representar por ejemplo menos del diezmilésimo del peso de hidroperóxido tratado, es decir, una "cantidad catalítica".

15 Una base nitrogenada orgánica es incorporada en el medio de reacción, entendiéndose que por "base nitrogenada orgánica" se comprende todo compuesto orgánico que contenga simultáneamente por lo menos carbono, hidrógeno y nitrógeno, capaz de dar sales por reacción con los ácidos fuertes, como por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. El mencionado compuesto será de preferencia un compuesto orgánico que contenga por ejemplo de 2 a 30 átomos de carbono por molécula, elegido entre las aminas alifáticas, cicloalifáticas aromáticas o mixtas, y los compuestos heterocíclicos que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno en su ciclo. A título de ejemplo de estos compuestos se pueden citar, la N'-hexilamina, la dietilamina, la isopropilamina, la trietilamina, la hexamtilen-diamina, la dietanolamina, la alilemina, la ciclo-hexilamina, la dicitclohexilamina, la anilina, la parafenilen-diamina, la dimetilanilin, la bencilamina, la  $\alpha$ -naftil-bencil-amina, la fenil- $\alpha$ -naftil-amina, la pirrolidina, la piperidina, la morfolina, la piperazina, la piridina, la amino-3-piridina, la quinoleína, la isiquinoleina, la acridina y la pirimidina. Se dará preferencia sin embargo a la quinolei-

20

25

30



na que confiere el máximo de selectividad al catalizador.

Ciertos compuestos que no responden a la definición precitada de la base nitrogenada, pero que son reducidos por el hidrógeno a esta última en el medio de reacción, pueden igualmente ser utilizados; es el caso, por ejemplo, del nitrobeneno.

Las mencionadas bases son de preferencia incorporadas directamente en el hidrocarburo que contiene el hidroperóxido, por ejemplo, a razón de 0,01 a 10 g/l, preferentemente 0,05 a 1 g/l, aunque se puede igualmente tratar el catalizador con estas bases antes de su utilización.

En ausencia de estas bases, se obtiene una mezcla indeseable de alcohol etilénico y de alcohol saturado, así como de hidrocarburo saturado cuando un hidrocarburo etilénico es utilizado como solvente.

Finalmente, es necesario utilizar un solvente orgánico del hidroperóxido y del hidrocarburo que sea hidrófilo, es decir, un solvente capaz de absorber por lo menos 10% de su propio peso de agua a la temperatura de 20°C, y de preferencia un solvente oxigenado enteramente miscible con agua, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetona, dioxano, éter etílico o acetato de etilo.

El solvente orgánico hidrófilo precitado del hidroperóxido y del hidrocarburo, será de preferencia capaz de disolver, por lo menos el 2% de su peso de la mezcla utilizada de hidroperóxido y de hidrocarburo.

El solvente hidrófilo será utilizado en proporción suficiente para mantener una fase líquida única en el curso de la reacción y especialmente al final de ésta, y por ejemplo a razón de 0,1 a 100 veces, y preferentemente 1 a 10 veces, el peso de hidroperóxido tratado, entendiéndose que se tendrá ventaja utilizando una pro-

2873-13



porción de solvente hidrófilo tanto más elevada, a igualdad de peso de hidroperóxido tratado, cuanto más diluida será la solución de hidroperóxido en el hidrocarburo.

5 Este solvente será de preferencia insensible a la acción del hidrógeno, como es el caso de los solventes precitados.

La temperatura será moderada, generalmente inferior a 50°C y de preferencia comprendida entre 5 y 40°C, obteniéndose sin embargo los mejores resultados entre 10 y 25°C.

10 En cuanto a la presión, podrá ser elegida a un nivel cualquiera pero suficiente para mantener el hidrocarburo etilénico en fase líquida y proveer una concentración de hidrógeno apreciable en el medio. Es así, por ejemplo, que se obtienen buenos resultados para presiones comprendidas entre 0,5 y 10 atmósferas, en particular bajo presión atmosférica normal.

15 La cantidad teórica de hidrógeno necesario para el procedimiento de la presente invención, es de un mol de hidrógeno por mol de mono-hidroperóxido de hidrocarburo etilénico.

20 La reacción es generalmente continuada hasta la absorción de una cantidad de hidrógeno que representa 90 a 100% de la cantidad teórica necesaria para la reducción en alcohol etilénico del hidroperóxido, de preferencia 95 a 100%. La misma reacción puede sin embargo, en ciertos casos, ser continuada hasta la absorción de una cantidad de hidrógeno que exceda ligeramente del 100% de la cantidad teórica, pudiendo ir por ejemplo hasta el 110% de la misma, 25 de preferencia 105%, para tener en cuenta el exceso de consumición que puede resultar eventualmente de reacciones secundarias de importancia limitada. La velocidad de absorción del hidrógeno se reduce además muy fuertemente en la vecindad de estos valores, lo que permite interrumpir fácilmente la reacción. Apartándose de los valores 30 precitados, el rendimiento del procedimiento es generalmente inferior

282550



Se interrumpe entonces la alimentación de hidrógeno, y se separa el alcohol  $\alpha$ -etilénico por medios clásicos, por ejemplo por destilación.

5 Conviene observar que los catalizadores utilizados según la presente invención, se revelan prácticamente inertes con respecto al hidroperóxido en ausencia de hidrógeno, lo que indica que actúan únicamente como catalizadores de hidrogenación.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la realización de la presente invención.

10 Preparación de los catalizadores:

Catalizador A - Se vierte una solución acuosa de soda en 100 g de una solución acuosa al 3% en peso de cloruro de paladio hasta precipitación completa. Se hace entonces pasar hidrógeno hasta el final de la absorción. Se filtra el precipitado, se lo lava con agua, y se  
15 lo mezcla con 15 g de una solución acuosa al 30% en peso de acetato de plomo. Después de agitación durante una hora a la temperatura ambiente y luego a 90°C, se filtra el catalizador, se lo lava y se lo seca.

Catalizador B - Se impregnan 25 g de alúmina en bolillas por medio de 25 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de cloruro de paladio al 5% de paladio,  
20 a la temperatura ambiente durante 62 horas, luego a 80 - 90°C durante 5 horas.

Después de filtrada y secada, se trata la alúmina impregnada con hidrógeno a la temperatura de 80 - 90°C durante una hora.

25 Se sumergen entonces las bolillas en una solución de 5 g de acetato de plomo en 25 cm<sup>3</sup> de agua. Después de dos horas, se filtra y se seca el catalizador a la temperatura ambiente.

Catalizador C - Se diluye 20 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de cloruro de paladio al 5% de paladio con 180 cm<sup>3</sup> de agua caliente. Se agrega entonces una solución acuosa de soda al 5% y, gota a gota, una  
30



solución acuosa al 22% en peso de formiato de sodio hasta la precipitación y reducción completas del paladio. Este último es entonces lavado con agua, y luego es puesto en suspensión en 20 cm<sup>3</sup> de agua.

5 Se agrega 1 g de nitrato de bismuto y 7 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico 5 N, y se agita enérgicamente a la temperatura de 90°C. Se lava el catalizador con agua y se lo seca.

10 EJEMPLO 1: Se mezclan 20 cm<sup>3</sup> de etanol, 0,02 g de quinoleína, 4,1 g de hidroperóxido de ciclohexenilo puro en solución al 56% en peso en ciclohexano, y 0,01 g del catalizador A precipitado, y se completa el volumen a 50 cm<sup>3</sup> por adición de ciclohexano.

Se hace pasar hidrógeno en gran exceso por la mezcla mantenida a la temperatura de 25°C.

15 Se absorbe 0,027 mol de hidrógeno, o sea las tres cuartas partes de la cantidad teórica, en 17 minutos y medio, o sea a una velocidad de 0,2 moles por hora y por gramo de catalizador. Esta velocidad disminuye luego para caer a 0,5 mol de hidrógeno por hora y por gramo de catalizador cuando la cantidad teórica de hidrógeno, o sea 0,036 mol, ha sido absorbida, lo que necesita una hora de reacción. Se interrumpe entonces la alimentación de hidrógeno.

20 Un dosage de hidroperóxido muestra que la conversión de este último ha sido prácticamente total. El análisis del producto de la reacción por cromatografía en fase de vapor, ha proporcionado los siguientes resultados (los rendimientos molares figuran entre paréntesis):

25

Ciclohexenol	(84 %)
ciclohexenona	(12 %)
ciclohexanol	(1,4%)
ciclohexanona	(1,3%)

30 EJEMPLO 1 bis: A título de comparación, se repite el ejemplo 1 con el mismo peso de un catalizador de paladio sin plomo, y suprimiendo



282550

además el empleo de quinoleína.

5 La absorción de la cantidad teórica de hidrógeno no se realiza antes de 160 minutos. La velocidad de absorción de las tres primeras cuartas partes de la cantidad teórica de hidrógeno no alcanza más que a 1,41 moles por hora y por gramo de catalizador, alcanzando dicha velocidad de absorción aún a 1,14 moles por hora y por gramo de catalizador después de la fijación de la cantidad teórica de hidrógeno.

10 La conversión del hidroperóxido es prácticamente total. El análisis del producto de la reacción proporciona los siguientes resultados (rendimiento molar entre paréntesis):

Ciclohexenol (63 %)

ciclohexenona (16,8%)

ciclohexanol (7 %)

15 ciclohexanona (6,9%)

20 Por comparación con el ejemplo 1, el presente ejemplo muestra que el paladio es un mal catalizador para la conversión de los hidroperóxidos de olefinas en alcoholes olefínicos correspondientes, puesto que es a la vez menos activo y menos selectivo que el catalizador con plomo de la presente invención.

25 EJEMPLOS 2 y 3: Se obtienen resultados sensiblemente análogos a los del ejemplo 1, cuando el peso de la quinoleína se lleva a 0,1 y 0,165 g, siendo entonces la duración de la reacción respectivamente de 70 y 90 minutos. Por el contrario, con un peso de quinoleína de 0,01 g, la duración de la reacción es reducida a 50 minutos.

EJEMPLO 4: Se repite el ejemplo 1, reemplazando la quinoleína por piridina.

30 Con 0,012 g de piridina, la duración de la reacción es de una hora.

Con 0,02 g de piridina, esta duración es de 70 minutos,

202350



mientras que con 0,1 g de piridina esta duración alcanza a 90 minutos.

Los rendimientos no son sensiblemente modificados.

EJEMPLO 5: El ejemplo 1 se repite varias veces, llevando la cantidad de etanol respectivamente a 10, 30 y 40 cm<sup>3</sup>.

Los resultados no son modificados de manera apreciable. Por el contrario, cuando la cantidad de etanol se reduce a 5 cm<sup>3</sup>, la reacción dura 130 minutos y el catalizador se aglomera, lo que reduce su actividad.

Este último ensayo demuestra que en presencia de una importante proporción de hidrocarburo, no es ventajoso utilizar una proporción muy débil de solvente hidrófilo.

EJEMPLO 6: Se repite el ejemplo 1, reemplazando el etanol por el mismo volumen de metanol.

Se observa entonces un período de inducción de algunos minutos, desarrollándose luego la reacción como en el ejemplo 1, con resultados comparables.

EJEMPLO 7: Se repite el ejemplo 1, reemplazando la quinoleína sucesivamente por 0,013 g de anilina, 0,033 g de  $\alpha$ -naftilbencilamina y 0,012 g de dietilamina.

En los tres casos, la duración de la hidrogenación es de una hora y los rendimientos son sensiblemente los mismos que en ejemplo 1.

EJEMPLO 8: Se repite el ejemplo 1, reemplazando el etanol por el mismo volumen de isopropanol; los rendimientos no son modificados.

EJEMPLO 9: Reemplazando, en el ejemplo 1, el etanol por un volumen igual de acetona, la duración de la hidrogenación es de 115 minutos, con un rendimiento prácticamente sin cambios (83%).

EJEMPLO 10: Reemplazando en el ejemplo 1, la quinoleína por la anilina, a razón de 0,015 g, se obtiene en 86 minutos el  $\alpha$ -ciclohexe-



nol con un rendimiento molar del 86%.

EJEMPLO 11: Reemplazando, en el ejemplo 1, la quinoleína por la N-hexilamina, a razón de 0,015 g, se obtiene en 85 minutos el  $\alpha$ -ciclohexanol con un rendimiento molar del 85 %.

5

Resultados comparables son obtenidos:

- en 127 minutos con 0,009 g de isopropilamina,
- en 70 minutos con 0,03 g de fenil- $\alpha$ -naftil-amina
- en 45 minutos con 0,02 g de nitrobenzeno.

10

EJEMPLO 12: Se repite el ejemplo 1, reemplazando el catalizador que está siendo utilizado por el mismo peso de un catalizador de paladio bismuto (catalizador C).

15

Cuando el 100 % de la cantidad teórica de hidrógeno ha sido absorbida, lo que necesita 200 minutos, la velocidad de absorción cae a valores despreciables. El rendimiento molar en ciclohexenol alcanza entonces el 84 %.

20

EJEMPLO 13: Se repite el ejemplo 1, reemplazando el catalizador que se halla descrito por 0,2 g de un catalizador de paladio-plomo-bismuto sobre carbonato de calcio.

Cuando el 100 % de la cantidad teórica de hidrógeno ha sido absorbida, lo que necesita 35 minutos, la velocidad de absorción cae a valores despreciables. El rendimiento molar en ciclohexenol alcanza entonces a 86 %.

25

EJEMPLO 14: El ejemplo 1 se repite reemplazando el catalizador que está descrito por 1,5 g del catalizador B (paladio-plomo sobre alúmina).

Después de la absorción de la cantidad teórica de hidrógeno, lo que necesita 300 minutos, se obtiene el ciclohexenol con un rendimiento molar del 87%.

30

EJEMPLO 15: El ejemplo 1 se repite a la temperatura de 12°C. El rendimiento no es modificado, pero la duración de la absorción de la



282650

cantidad teórica de hidrógeno alcanza a 300 minutos.

EJEMPLO 16: Se repite el ejemplo 1 a la temperatura de 40°C. La duración de la absorción de la cantidad teórica de hidrógeno es entonces de 51 minutos.

5 EJEMPLO 17: Se mezclan 140 cm<sup>3</sup> de etanol con 0,14 g de quinoleína, 29 g de hidroperóxido de ciclohexenilo en solución al 56% en peso en ciclohexeno, y 0,07 g del catalizador A. Se completa el volumen a 350 cm<sup>3</sup> por adición de ciclohexeno.

10 Se hace pasar hidrógeno por la mezcla mantenida a la temperatura de 25°C. Después de una hora, la cantidad teórica de hidrógeno ha sido absorbida, y la velocidad de absorción del hidrógeno se hace despreciable.

Se ha transformado 99,8 % del hidroperóxido. Por destilación, se obtiene el ciclohexanol con un rendimiento molar del 84%.

15 EJEMPLO 18: Se mezclan 285 cm<sup>3</sup> de etanol con 0,29 g de quinoleína, 57,2 g de hidroperóxido de ciclohexenilo en solución al 56 % en peso en ciclohexeno, y 0,07 g del catalizador utilizado en el ejemplo 1.

20 Se hace pasar hidrógeno por la mezcla mantenida a la temperatura de 25°C.

La cantidad teórica de hidrógeno es absorbida en 165 minutos, y la velocidad de hidrogenación se hace entonces despreciable.

25 La tasa de conversión del hidroperóxido alcanza entonces a 98,6%.

Por destilación, se obtiene el ciclohexenol con un rendimiento molar del 87%.

#### REIVINDICACIONES

30 1. Procedimiento para la fabricación de alcoholes etilénicos por puesta en contacto de hidrógeno gaseoso con un hidro-

282<sup>14</sup>50  
282650



peróxido de hidrocarburo etilénico, en presencia de un catalizador, caracterizado por el hecho de que el hidroperóxido es disuelto en un hidrocarburo líquido que contiene un solvente hidrófilo, y el catalizador contiene paladio metálico tratado con un compuesto de plomo y/o de bismuto y con una base nitrogenada orgánica.

5

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el hidroperóxido contiene de 4 a 20, y preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono.

10

3. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo líquido es elegido entre los hidrocarburos saturados y/o etilénicos, cíclicos y/o acíclicos, y los hidrocarburos aromáticos y/o alquilaromáticos.

15

4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la concentración del hidroperóxido en el hidrocarburo está comprendida entre 2 y 80% en peso.

20

5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el catalizador es obtenido por reducción de una sal u óxido de paladio y puesta en contacto con una solución acuosa de una sal de plomo y/o de bismuto.

25

6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la base nitrogenada orgánica es elegida del grupo formado por las aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o mixtas, y los compuestos heterocíclicos nitrogenados.

30

7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la base nitrogenada orgánica es utilizada a razón de 0,01 a 10, prefe-

282550



rentemente de 0,05 a 1 gramo por litro de solución de hidropéroxido en el hidrocarburo.

5 8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el solvente hidrófilo es enteramente miscible en agua.

10 9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el solvente hidrófilo es elegido del grupo formador por el metanol, el etanol, el isopropanol, la acetona, el éter etílico y el acetato de etilo.

10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que el solvente hidrófilo es utilizado a una proporción suficiente para mantener una fase líquida en el curso de la reacción.

15 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el solvente hidrófilo representa de 0,1 a 100 veces el peso de hidropéroxido.

20 12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que la temperatura es inferior a 50°C.

25 13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que la reacción se interrumpe cuando el 90 al 110 % de la cantidad teórica de hidrógeno ha sido absorbido.

14. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ALCOHOLES  $\alpha$ -ETILENICOS".

30 Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 noviembre 1962

ALFONSO UNGRIA

A.P.