

- 4 ABR. 1963

P-24.290

P.769 Sp.



286731

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COMPUESTO
ORGANICO OXIGENADO".

El presente invento se refiere a la preparación
de ciertos compuestos orgánicos oxigenados partiendo de
compuestos orgánicos que son derivados hidrocarbonados
de elementos de los Grupos 3 a 5 de la Clasificación Pe
riódica, es decir, compuestos que contienen en sus es-
5 estructuras moleculares por lo menos un radical hidrocar
bonado (al que se aludirá también en las líneas que si
guen por medio del símbolo R) unido directamente a un
átomo de un elemento de los Grupos 3 a 5. El presente
10 invento se refiere también a los compuestos orgánicos



oxigenados resultantes.

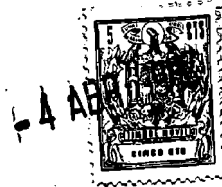
Los compuestos oxigenados a que se refiere el presente invento son (a) compuestos orgánicos de elementos de los Grupos 3 a 5, que contienen en sus estructuras moleculares por lo menos un radical hidroxycarboxi(OR) unido directamente a un átomo de un elemento de los Grupos 3 a 5; y (b) hidroxicompuestos que no contienen ningún elemento de los Grupos 3 a 5 en sus estructuras moleculares pero que contienen un grupo hidróxi, por ejemplo, hidroxicompuestos orgánicos de la fórmula ROH. Dichos compuestos oxigenados pueden prepararse partiendo de los mencionados compuestos orgánicos de elementos de los Grupos 3 a 5 por oxidación con oxígeno molecular, seguida, cuando sea conveniente, de hidrólisis. De modo particular, aunque no exclusivamente, son compuestos orgánicos adecuados los derivados hidrocarbonados de metales del Grupo 3 de la fórmula MR_3 , donde M representa un átomo metálico del Grupo 3 y cada R representa un radical hidrocarbonado, que puede ser igual o diferente, seleccionado entre radicales alcohilo, arilo, alcarilo, aralcohilo y cicloalcohilo. Si se desea, dichos radicales(R) pueden contener átomos o grupos sustituyentes que no interfieran con la oxidación de dichos radicales para pasar a los correspondientes radicales sustituidos OR. El presente invento incluye particularmente la preparación de hidroxicompuestos orgánicos de la fórmula ROH por hidrólisis de los productos de oxidación conteniendo OR, así como dichos productos de oxidación conteniendo OR que tienen la fórmula: $M(OR)_a R_b$, donde a es 1, 2, o 3 y b es 2, 1 o 0.



Para mayor facilidad en la descripción del presente invento, se describirá principalmente con referencia a la preparación de hidroxicompuestos de la fórmula ROH partiendo de derivados hidrocarbonados de metales del Grupo 3 de la fórmula MR_3 , aunque, como es natural, se sobreentenderá que el presente invento no se limita al empleo de dichos materiales de partida.

Los compuestos de metales del Grupo 3 que contienen en la molécula radicales hidrocarbonados directamente unidos al átomo metálico del Grupo 3 pueden oxidarse por oxígeno o por un gas que contenga oxígeno libre, por ejemplo aire, para pasar a hidrocarboxicompuestos de metal del Grupo 3, por ejemplo alcoxi compuestos, que, por hidrólisis, dan monohidroxicompuestos, por ejemplo alcoholes alifáticos. Por ejemplo, un aluminio-trialcoholo puede oxidarse para dar un producto de oxidación alcóxido de aluminio, y de este modo puede prepararse una gran variedad de monoles alifáticos por hidrólisis del mismo. Sin embargo, la solicitante ha encontrado que, desde el punto de vista del grado de conversión total a alcohol que puede conseguirse, un 75% de conversión de radicales alcoholo totales o radicales alcoxi totales representa aproximadamente el máximo alcanzado hasta ahora por la solicitante al realizar la oxidación de aluminio-trialcoholos con oxígeno molecular. Como, por ejemplo, cada uno de los radicales alcoxi de un aluminio alcoholodialcóxido es capaz de formar una molécula de monol por hidrólisis, es muy fácil, naturalmente, preparar dichos alcoholes por oxidación de aluminio-trialcoholos de una manera que resulte una proporción elevada, por ejemplo,

281731



de dialcóxido, en la fase de oxidación. Sin embargo, un factor importante al determinar el coste de la producción de alcohol de este modo es, naturalmente el hecho de que para una cantidad dada de material de partida aluminio-trialcoholo, la conversión de alcohol, según la experiencia de que dispone la solicitante, está limitada a un máximo de 75%, aproximadamente, basado en el contenido de radical alcoholo del trialcoholo, desperdiciándose el 25% restante del contenido de radical alcoholo del trialcoholo.

La solicitante ha encontrado ahora, con sorpresa, que se puede aumentar el rendimiento de hidroxicompuestos orgánicos obtenidos por hidrólisis de productos de oxidación formados por oxidación de un derivado hidrocarbonado de un elemento de los Grupos 3 a 5, si la oxidación se realiza con la ayuda de un compuesto metálico del Grupo 2. Se considera que puede formarse un promotor de oxidación conveniente con un metal seleccionado del Grupo 2 de la Clasificación Periódica que puede formar un hidrocarbilo, es decir, un alcoholo o arilo, compuesto que, bajo las condiciones de oxidación empleadas, se oxida más fácilmente (lo cual puede medirse por el porcentaje máximo de conversión de radical hidrocarbonado a hidrocarboxi, por ejemplo, radical alcoholo o ariloxi) que es el radical hidrocarbonado que se oxida con máxima dificultad del material de partida del elemento de los Grupos 3 a 5. Aunque, en su aspecto más amplio, el presente invento no se limita con respecto a la manera según la cual el promotor se hace asequible en la zona de oxidación, se han obtenido resultados

033731



particularmente favorables por adición de un alcohol o alcóxido de metal del Grupo 2 a la mezcla de reacción donde se realiza la oxidación. Por ejemplo, se han obtenido en realidad de este modo conversiones sorprendentemente elevadas de monol de cadena larga por encima de 85% e incluso por encima de 90%, al oxidar aluminio-trialcoholes de 14 a 18 átomos de carbono con oxígeno molecular en una mezcla de reacción que contiene una pequeña cantidad por ejemplo, 0,2 a 5,0% en peso del aluminio-trialcoholo, de cinc-dietilo o cinc-dióxido añadido.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para la producción de un compuesto orgánico oxigenado que comprende la oxidación de un derivado hidrocarbonado de un elemento de los Grupos 3,4 o 5 de la Clasificación Periódica o una mezcla de dichos derivados hidrocarbonados, en cuyo procedimiento hay presente un compuesto metálico del Grupo 2 en la mezcla de reacción en la que se efectúa la oxidación, al menos durante la última parte de dicha oxidación.

El presente invento proporciona también un procedimiento para la producción de un hidrox compuesto orgánico, que comprende hidrolizar un compuesto oxigenado orgánico obtenido por el procedimiento que acaba de definirse.

Igualmente, el presente invento incluye los compuestos orgánicos oxigenados resultantes, abarcando también hidrox compuestos orgánicos.

Es posible que el compuesto de metal del grupo 2 pueda funcionar favoreciendo la oxidación en el procedimiento arriba definido en la forma de un compuesto metá

285731



5
lico que contiene un radical hidrocarboxi en la molé-
cula que puede intervenir en algún tipo de intercam-
bio de radicales durante la oxidación. Se supone que
dicho intercambio puede conducir a que un radical hi-
drocarbonado "difícilmente oxidable" del compuesto or-
gánico de los Grupos 3 a 5 sea transferido al átomo me-
tálico del Grupo 2 en intercambio con un radical hidro-
carboxi del mismo, cuyo radical hidrocarboxi puede ser
transferido a su vez al elemento del Grupo 3 a 5. En-
10 tonces, un radical hidrocarbonado previamente "difícil-
mente oxidable" al quedar unido al átomo metálico del
Grupo 2, puede ser más fácilmente oxidable para pasar
a un radical hidrocarboxi, que después puede quedar
disponible para un intercambio posterior de radicales.
15 Se sobreentenderá que estas consideraciones teóricas
se adelantan como una posible explicación del mecanis-
mo de la oxidación en el procedimiento del presente in-
vento, pero que, como la solicitante no conoce actual-
mente de un modo completo la razón por la cual se con-
20 siguen rendimientos incrementados al operar de acuerdo
con el presente invento, dicha explicación no debe con-
siderarse como limitativa.

25 Así, pues es posible que, cuando se añade, por
ejemplo, un cinc-dialcoholo a un compuesto orgánico de
metal del Grupo 3 para favorecer su oxidación, la oxi-
dación de uno o varios radicales alcoholo unidos a un
átomo de cinc puede ir seguida de un intercambio de ra-
dicales entre el alcoxicompuesto de cinc resultante y
el aluminio-trialcoholo o un aluminio-alcoholoalcóxico
30 derivado del mismo, para dar como producto final (con-

983731



siderado como una reacción "ideal" tomando como base la teoría precedente) un triálcoxido de aluminio que puede hidrolizarse después para dar tres moléculas de alcohol primario por cada molécula de triálcoxido de aluminio.

El presente invento puede ponerse en práctica de tal manera que haya presente en la mezcla de reacción en que se efectúa la oxidación, por lo menos durante la última parte de dicha oxidación, un compuesto orgánico de metal del Grupo 2 que contenga en la molécula un radical -OR (donde R significa cualquier grupo hidrocarbonado), cuyo radical -OR es capaz de intercambio, bajo condiciones de oxidación, con un radical hidrocarbonado de dicho compuesto orgánico o de un producto de oxidación conteniendo radical hidrocarbonado del mismo.

Al poner en práctica el presente invento del modo que acaba de definirse, el compuesto orgánico de metal del Grupo 2 conteniendo un radical OR en la molécula puede añadirse como tal a la mezcla de reacción, o bien puede añadirse en forma de un hidrocarbilo de metal del Grupo 2 que, bajo condiciones de oxidación, puede esperarse que forme el correspondiente compuesto hidrocarboxi in situ. La solicitante ha encontrado también que puede añadirse a la mezcla de reacción oxidante otros compuestos de metal del Grupo 2, además de compuestos hidrocarbilo e hidrocarboxi del mismo, para favorecer la formación de rendimientos más elevados de compuestos oxigenados orgánicos, y se cree que esto puede ser el resultado de una reacción inicial entre el compuesto de metal del Grupo 2 y el compuesto orgánico del Grupo 3-5, por medio de

283731



lo cual se forma in situ un hidrocarbilo o hidrocarboxi de metal del Grupo 2, bien sea antes de que comience la oxidación o bien durante las fases iniciales de dicha oxidación. Así, pues, se sobreentenderá que el presente invento puede realizarse suministrando dicho órgano compuesto de un metal del Grupo 2 a la mezcla de reacción en la que se efectúa la oxidación, bien sea por adición de dicho organocompuesto de metal del Grupo 2 al material de partida, es decir, el derivado hidrocarbonado de un elemento de los Grupos 3 a 5, p. ej. un compuesto de metal del Grupo 3 MR_3 , o una mezcla del mismo, o mediante formación de dicho organocompuesto de metal del Grupo 2 in situ en la mezcla de reacción o en dicho material de partida.

El material de partida que puede oxidarse de acuerdo con el presente invento puede ser (o puede contener) cualquier organocompuesto de un elemento de los Grupos 3 a 5 de la Clasificación Periódica que contiene por lo menos un radical hidrocarbonado en la molécula y, aunque en la actualidad se prefieren compuestos organoalumínicos teniendo en cuenta su disponibilidad, p.ej. como componentes formadores de catalizador de polimerización Ziegler, pueden emplearse también organocompuestos de otros elementos de estos grupos, por ejemplo, organocompuestos de estaño, plomo, boro y silicio. Se prefieren los compuestos de aluminio de la fórmula AlR_3 , particularmente aquellos compuestos en los que cada R representa los mismos radicales hidrocarbonados, tal como, por ejemplo, radicales alcohilo, aunque también son materiales de partida convenientes los boro-alcohilos,



que en la actualidad están siendo cada vez más facilmen
te asequibles en escala industrial. Aunque el presente
invento no se limita a la oxidación de hidrocarbilos de
aluminio que contienen radicales hidrocarbonados con
5 cualquier número particular de átomos de carbono, el pre
sente invento es especialmente aplicable a aquellos hi
drocarbilos de aluminio, particularmente trialcoholos,
que contienen radicales hidrocarbonados con 4 a 30 áto
mos de carbono cada uno. Por ejemplo, un material de par
10 tida de aluminio-trialcoholo particularmente conveniente
es el que deriva de una olefina o de una mezcla de olefi
nas obtenida por el craqueo térmico o catalítico de co
rrientes hidrocarbonadas tales como las que se producen
a partir de petróleo crudo. Por ejemplo, pueden producir
15 se olefinas por craqueo de fracciones de cera parafínica,
y las mezclas olefínicas, p. ej. mezclas olefínicas de
 $C_{14}-C_{18}$, producidas de este modo, se denominan aquí "ole
finas ceras craqueadas". Otras olefinas, que pueden em
plearse para la preparación de materiales de partida de
20 aluminio-trialcoholo adecuados, son las denominadas ole
finas refinadas craqueadas, que se obtienen por craqueo de
refinado procedente de la extracción selectiva con disol
vente de aceite de ciclo pesado, craqueado catalíticamente,
extrayendo del mismo los aromáticos el disolvente selecti
25 vo, p.ej. dióxido de azufre líquido o furfural. Tanto las
olefinas ceras craqueadas como las olefinas refinadas cra
queadas son mezclas olefínicas cuyas olefinas contienen
corrientemente entre 6 y 25 átomos de carbono por molécu
la, y las mezclas olefínicas contienen corrientemente una
30 gran proporción de alfaolefinas de cadena normal. Sin em-

286731



bargo, los materiales de partida de aluminio-trialcohi
lo para uso en el presente invento pueden prepararse par
tiendo de otras olefinas o mezclas olefínicas, p.ej. ole
finas individuales C₂ a C₁₂ o mezclas de las mismas, u
5 olefinas derivadas de una síntesis Fischer-Tropach, u
obtenidas, por ejemplo, por la dimerización o la trimeri
zación de olefinas más bajas, tales como eteno, propeno, o
1-buteno, o por la tetramerización de propeno. Los alumi
nio-trialcohilos pueden contener radicales alcohilos de
10 cadena normal o de cadena ramificada, o bien de ambas
clases. Como se podrá comprobar, se obtienen monoles ali
fáticos partiendo aluminio-trialcohilos de acuerdo con
el presente invento, pero este invento no se limita a la
producción de dichos alcoholes, sino que abarca también
15 la preparación de monoles aromáticos y fenoles, alcoho
les cicloalifáticos, por ejemplo, citronelol y otros hi
droxicompuestos, según el material de partida que se eli
ja.

Pueden prepararse materiales de partida de aluminio-
20 trialcohilo adecuados por muchos procedimientos conocidos,
por ejemplo, un procedimiento para preparar pej. alumi
nio-triisobutilo que puede reaccionar con otras olefinas
para formar aluminio-trialcohilos que contienen radica
les alcoholo de longitudes de cadena carbonada diferen
25 tes. Otro procedimiento conocido permite preparar muchos
materiales de partida de aluminio-trialcohilo diferentes;
por ejemplo, pueden emplearse olefinas de refinado cra
queado o de cera craqueada para preparar aluminio-alcohi
los de cadena larga partiendo de aluminio-triisobutilo.

En algunas circunstancias, puede ser conveniente

233731



preparar un material de partida de aluminio-alcohilo de cadena larga para el procedimiento del presente in vento partiendo de la correspondiente olefina de cadena larga bajo condiciones en las que el producto alcohíli co está en mezcla con olefina que no ha reaccionado, y debe sobreentenderse que una mezcla de esta clase puede emplearse como tal, en calidad de material de partida, sin separación previa de la olefina.

La oxidación de acuerdo con el presente invento se realiza preferentemente con oxígeno molecular en ca lidad de oxidante, bien sea como tal o bien en mezcla con otro gas u otros gases p. ej. aire. En algunos ca sos puede convenir realizar la oxidación empleando primero aire y luego oxígeno puro. Sin embargo, la solicitante no excluye el empleo de ozono o de aire azo- nizado como oxidante. En general, la oxidación puede realizarse bajo cualquiera de las condiciones que se han descrito anteriormente, excepto en cuanto a que se emplee un promotor de la oxidación de acuerdo con el presente invento.

La hidrólisis del producto de oxidación, es decir, del producto de alcóxido de aluminio cuando el material de partida es un aluminio-trialcohilo, puede realizarse también de cualquier manera conveniente. Después de la hidrólisis, la capa orgánica puede separarse de la capa acuosa que, en el caso de oxidación organo-alumínica, contendrá también alúmina como subpro- ducto en suspensión, y se ha encontrado que el produc- to de hidrólisis en el caso del presente invento puede tener la ventaja de una intercara más limpia entre

286731



la capa orgánica y la capa acuosa, ya que hay menos ten-
dencia por parte de la alúmina a acumularse en esta in-
tercara. Este mejoramiento en la intercara es un modo
operatorio notablemente ventajoso y se cree que este
mejoramiento puede ser debido al hecho de que la oxida-
ción de acuerdo con el presente invento puede ser más
específica desde el punto de vista de dar lugar a sub-
productos en menor cantidad y/o menos nocivos (desde el
punto de vista de la intercara) que en el caso de oxida-
ción en ausencia de un promotor de oxidación. En este
último caso la intercara suele estar contaminada con
alúmina que, en lo que se refiere al procedimiento, ha-
ce la separación de la capa orgánica, de la capa acuosa
y el subproducto alúmina, una operación bastante difícil.

La solicitante ha encontrado que la manera según la
cual puede hacerse asequible el promotor de oxidación
en la mezcla de reacción de oxidación, es susceptible de
muchas variaciones. Por ejemplo, considerando la oxida-
ción de un material de partida hidrocarbilo del Grupo
3 (MR_3), puede añadirse al mismo el promotor antes de
que comience la oxidación, o puede añadirse a la mezcla
de reacción durante la oxidación en un momento no des-
pués de la fase en que se ha producido una conversión
sustancial de MR_3 a $M(OR)_2R$. Como es natural, también
se puede utilizar un compuesto $M(OR)_2R$ como material de
partida inicial, aunque dicho procedimiento puede no ser
conveniente desde el punto de vista económico. En tal
caso, el compuesto de metal del Grupo 2 añadido puede
ser ventajosamente un hidrocarbilo, p.ej. un alcohol, o
un hidrocárbóxido, p.ej. un alcóxido, y, como la

286731



cantidad necesaria de compuesto de metal del Grupo 2
añadida es pequeña en relación al material de partida
de organocompuesto de los Grupos 3 a 5 que se quiere
oxidar, es indiferente que el compuesto de metal del Gru
5 po 2 contenga radicales R u OR de la misma clase que se
encuentran presentes en el material de partida o en su
producto (o productos) de oxidación. Por ejemplo, puede
añadirse un compuesto de alcoxi o alcoholo bajo de un
metal del Grupo 2, p.ej. cinc-dietilo, como promotor de
10 la oxidación, independientemente de la clase de material
de partida que se quiere oxidar, aunque, en escala indus-
trial, el promotor puede ser ventajosamente un compuesto
hidrocarboxi (p.ej.alcoxi) de metal del Grupo 2 corres-
pondiente al producto de oxidación hidrocarboxi que se
15 quiere obtener. En general, se necesita sólo una peque-
ña cantidad, p.ej. menos de 5% en peso, de promotor de
oxidación, aunque la cantidad realmente empleada en cada
caso particular puede depender de la naturaleza del mate-
rial de partida que se quiere oxidar y también de la na-
20 turaleza del compuesto de metal del Grupo 2 que se emplee.
Por ejemplo, cuando se emplea un compuesto de cinc, tal
como un alcóxido o un alcoholo, como promotor en la oxi-
dación de un aluminio-trialcoholo conteniendo de 10 a
20 átomos de carbono en cada radical alcoholo, suele bas-
25 tar, en general una cantidad de promotor (expresada por
razones de conveniencia en términos de cinc metálico)
comprendida dentro de los límites de 0,1 y 1,0 % en peso
del material de partida aunque, si se desea, pueden em-
plearse mayores cantidades del mismo, p.ej. hasta
30 1,5-2,0 % en peso.



El compuesto de metal del Grupo 2 puede ser, por ejemplo, un compuesto de cinc, mercurio, magnesio, cadmio, estroncio, o berilio, aunque se prefieren los compuestos de cinc. Es conveniente emplear un órganocompuesto de metal del Grupo 2 que sea fácilmente soluble en la mezcla de reacción que contiene el material de partida que se quiere oxidar. Se comprenderá que, si se desea, puede haber presente también en la mezcla de reacción un disolvente inerte, por ejemplo un alcano. Entre los compuestos de metal del Grupo 2 convenientes para añadir de la manera que acaba de describirse, pueden mencionarse, como ejemplo, los alcohilos y alcóxidos bajos (refiriéndose se la denominación "bajos" a menos de 10 átomos de carbono) de magnesio, bario y cinc, aunque pueden emplearse también otros alcoxiderivados y alcoholderivados de estos metales. Entre los ejemplos específicos que pueden mencionarse figuran cinc-dietilo, cinc-di-n-propilo, diisopropóxido de cinc, cinc-di-isobutilo, di-etóxido de cinc, di-octóxido de cinc, estearato de cinc, di-isopropilsalicilato de cinc y etóxido de cadmio.

Si el promotor de oxidación se hace asequible en la mezcla de reacción de oxidación formando el promotor in situ, por ejemplo, añadiendo al material de partida de los Grupos 3 a 5 un compuesto de metal del Grupo 2 capaz de reaccionar con el mismo, bien sea antes o bien durante el proceso de oxidación, para formar un derivado organo-metálico que tiene la facultad promotora de la oxidación requerida, los compuestos de metal del Grupo 2 añadidos pueden ser, por ejemplo, cloruro de cinc, óxido de cinc coloidal, o una mezcla de óxido de cinc y cloruro



de cinc.

El presente invento puede ilustrarse por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

5 (a) Se obtuvo un material de partida de aluminio-trialcoholo de 14 a 18 átomos de carbono, por calentamiento de aluminio-triisobutilo con una olefina de cera craqueada de $C_{14}-C_{18}$, a $145^{\circ}C.$, durante 1 hora, bajo cuyas condiciones fueron desplazados radicales isobutilo por los
10 radicales de cadena más larga derivados de las Olefinas $C_{14}-C_{18}$. El producto de desplazamiento de aluminio-trialcoholo resultante se analizó después para determinar el contenido de radical alcoholo $C_{14}-C_{18}$ del mismo, y la cantidad de aluminio-trialcoholo de $C_{14}-C_{18}$ presente se
15 calculó a partir de las cifras analíticas.

(b) El aluminio-trialcoholo $C_{14}-C_{18}$ (en forma del producto de desplazamiento conteniendo olefina cérica craqueada sin reaccionar) se oxidó luego de acuerdo con el presente invento empleando varios aditivos promotores de
20 la oxidación de cinc. En todas las oxidaciones se mantenía la mezcla de reacción a $60-90^{\circ} C.$ durante la oxidación, que se efectuó pasando primero aire y luego oxígeno prácticamente puro a través de la mezcla de reacción a una velocidad de 26 y 20 litros/hora, respectivamente. Cada producto de oxidación se hidrolizó calentando a reflujo con
25 agua durante 1 hora, después de lo cual se separaba fácilmente el componente orgánico como resultado de la limpia intercara orgánica acuosa, y se destiló del mismo una fracción alcohol/hidrocarburo. Esta fracción se analizó
30 después para determinar su contenido de alcohol y, partien

286731



do de éste, se calculaba el porcentaje de conversión de alcohol a alcóxido.

5 (c) A modo de comparación, se realizó la oxidación del trialcoholo $C_{14}-C_{18}$ en ausencia de promotor de oxidación, pero manteniendo idénticas las demás condiciones.

10 En la Tabla I que se da a continuación se indican las condiciones empleadas y los resultados obtenidos en estas oxidaciones. Los diversos aditivos se señalan con las letras A a J de acuerdo con la lista siguiente:

- A Cinc -dietilo.
- B Di-iso-octóxido de cinc
- C Cloruro de cinc
- D Difenóxido de cinc
- 15 E Di-isopropóxido de cinc
- F Un complejo de cinc: $[Na Zn(iso-propóxido)_3]$
- G Cinc-di-isobutilo
- H Un complejo: $2 NaCl / Zn(Oet)_2$
- I Oxido de cinc coloidal
- 20 J Dicetóxido de cinc

25

286731

30



Alcoholo C14-C18 (gr.)	313	163	152	184	252	238	99	155	142	172	178	140	126	174	174	176
Aditivo	Ning.	Ning.	A	A	B	B	B	C	D	E	F	G	G	H	I	J
Cantidad de aditivo (gr.)	-	-	1,6	0,4	8,0	14,3	0,94	2,0	3,5	3,5	4,4	1,1	2,2	3,9	1,2	8,7
Relación Al:Zn peso molar	-	-	88:12 94:6	97:3 98:5 1,5	86:14 94:6	76:24 89:11	81:19 91:9	87:13 94:6	88:12 94:6	86:14 94:6	91:9 96:4	94:6 97:3	88:12 94:6	89:11 95:5	89:11 95:5	89:11 95:5
Flujo de aire (min)	165	173	196	90	267	186	72	66	125	132	139	174	150	138	126	168
Flujo de oxígeno (min)	152	73	47	102	98	125	150	215	213	172	191	165	160	168	444	126
Cantidades de Al-oxidado C14-C18 Formado (gr.)	245	128	144	153	249	230	81	128	136	166	149	131	120	156	145	151
Conversionión de alcoholo e alcoholado	73%	73%	88%	78%	92%	90%	82%	77%	90%	90%	78%	86%	89%	83%	79%	85%

5

10

15

20

25

30

286731



oxígeno por la mezcla de reacción a la velocidad de
33,4 litros/h. durante 180 minutos. La mezcla de reac
ción resultante se sometió luego a hidrólisis calen
tando a reflujo con agua durante 1 hora y el producto
de hidrólisis se destiló para dar un destilado que con
tenía 81 gr. de n-hexanol. Se calculó que la conversión
de boro-alcoholo a boro-alcóxido había sido de 54%.

(b) Una mezcla de reacción que contenía 114,7 gr.
de boro-tri-n-hexilo disueltos en 106,9 gr. de tolueno
a la que se habían añadido 2,20 gr. de cinc-di-isobuti
lo, se oxidó en condiciones análogas a las empleadas
en la parte (a) de este ejemplo. Se sopló aire durante
285 min. a 26 litros/h. y se sopló oxígeno durante 150
min. a 33,4 litros/h, manteniendo la reacción a 60°C.
Después de hidrólisis y destilación, se obtuvo un desti
lado que contenía 86 gr. de n-hexanol. Se calculó que
la conversión de boro-alcoholo a boro-alcóxido, operan
do bajo las condiciones del presente invento, había si
do de 72%. La relación molar boro: cinc en la mezcla de
reacción fué 98:2; la relación ponderal, fué de 88:12.

EJEMPLO IV

Como se ha indicado anteriormente. el presente in
vento no se limita en modo alguno a la producción de mo
noles alifáticos por oxidación de p. ej. aluminio-alco
hilos, seguida de hidrólisis de alcóxido intermedio, y
este ejemplo ilustra la aplicación del presente inven
to a la producción de citronelol a partir de "citrone
leno", constituido por 88% de 2,6-dimetil-2,7-octadie
no(DMO), que es el precursor del citronelol, y 12% de
1,2-dimetil-3-isopropenil-ciclopentano. El citronelol

731



4 ABA 1966

se obtuvo por oxidación con oxígeno molecular de una mezcla de reacción conteniendo producto de desplazamiento, obtenida por calentamiento de citroneleno con aluminio-tri-isobutilo para producir un producto de oxidación hidrocarboxi, que luego se hidrolizó para dar el alcohol buscado, calentando a reflujo con agua. La oxidación se realizó a 90°C. de la manera descrita en los Ejemplos anteriores durante 5 h. (aire total/veces oxígeno).

: La oxidación de citroneleno se realizó con y sin promotor de oxidación (un cinc-alcohilo). Las condiciones empleadas y los resultados obtenidos en cuatro de dichas oxidaciones se indican en la Tabla II que se da a continuación:

TABLA II

Citroneleno		Al(i bu) ₃		Promotor de oxidación 9:1, p/p de Al:Zn	Rendimiento de citronelol en moles % basado en DMO
g	moles de DMO	g	Moles de Al activo		
453	2.880	186	0,982	Ninguno	29
396	2.520	160	0,845	ZN(OiPr) ₂	57
375	2.378	150	0,791	Ninguno	39
391	2.485	156,5	0,826	Zn(i Bu) ₂	51

Velocidad del aire: 26 litros/h Velocidad del oxígeno:
30 litros/h.

Se comprenderá por los expertos en esta técnica que los productos de oxidación de hidrocarbilos de ele

286731



mentos de los Grupos 3 a 5, es decir, alcoxicompuestos
formados por oxidación de aluminio-trialcohilos, son inter
mediarios útiles no solamente para la producción de hi
droxicompuestos por hidrólisis, sino también para otros
5 fines, p.ej.: para producir complejos útiles con drogas
y como productos químicos intermedios en general.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Gran Bretaña, el 6 de abril de 1962, nº 13.338/62 provi
sional y 11 de febrero de 1963 completa, se acoge a los
10 beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
15 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien
tes:

1.- Un procedimiento para la producción de un com
puesto orgánico oxigenado que comprende oxidar un deriva
do hidrocarbonado de un elemento del Grupo 3,4 o 5 de la
20 Clasificación Periódica, en el que hay presente un compues
to de metal del Grupo 2 en la mezcla de reacción en que
se efectúa la oxidación, por lo menos durante la última
parte de oxidación.

25 2.- Un procedimiento según se reivindica en la rei
vindicación 1, en el que dicho derivado hidrocarbonado es
un compuesto de la fórmula MR_n , en que M significa un áto
mo de los Grupos 3 a 5, del que n es la valencia del mis
mo en dicho compuesto y R significa un radical hidrocar
bonado, que puede ser igual o diferente, seleccionado entre
30

286731



radicales alcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo y ci
cloalcoholo.

5 3.- Un procedimiento según se reivindica en la
reivindicación 1 a 2, en el que se oxida una mezcla de
dichos derivados hidrocarbonados.

4.- Un procedimiento según se reivindica en cual-
quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se
oxida uno o más derivados de un elemento del Grupo 3.

10 5.- Un procedimiento según se reivindica en la
reivindicación 4, en el que se oxidan uno o más deriva-
dos de aluminio.

15 6.- Un procedimiento según se reivindica en la rei-
vindicación 5, en el que un material de partida que com-
prende un producto de desplazamiento aluminio-alcoholo
formado por reacción de un aluminio-trialcoholo con una
olefina o una mezcla de olefinas, se somete a dicha
oxidación.

20 7.- Un procedimiento según se reivindica en la rei-
vindicación 6, en el que dicho producto de desplazamien-
to se forma a partir de olefinas de refinado craqueado
o de cera craqueada.

25 8.- Un procedimiento según se reivindica en cual-
quiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
la mezcla de reacción en la que se efectúa la oxidación
comprende una cantidad secundaria de un órgano-compues-
to de un metal del Grupo 2.

30 9.- Un procedimiento según se reivindica en la rei-
vindicación 8, en el que dicho órgano-compuesto de un
metal del Grupo 2 se suministra a dicha mezcla de reac-
ción por adición de un órgano-compuesto de metal del

286731



Grupo 2 a dicho derivado hidrocarbonado de un elemento de los Grupos 3 a 5 y/o a dicha mezcla de reacción durante la oxidación.

5 10.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 8, en el que dicho órgano-compuesto de un metal del Grupo 2 se suministra a dicha mezcla de reacción por formación in situ en la misma o en dicho derivado hidrocarbonado.

10 11.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10, en el que el derivado hidrocarbonado de un elemento de los Grupos 3 a 5 a oxidar es un aluminio-trialcoholo formado como producto de desplazamiento de un aluminio-trialcoholo(bajo, y una olefina o mezcla de olefina, y dicho aluminio-trialcoholo(bajo) está en mezcla con una cantidad secundaria de un metal-dialcoholo del Grupo 2.

15 20 12.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 11, en el que dicho reactante aluminio-trialcoholo empleado en la formación de dicho producto de desplazamiento se forma a partir de aluminio aleado o en mezcla con una cantidad secundaria de un metal del Grupo 2.

25 13.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 9, en el que la oxidación de dicho derivado hidrocarbonado de un elemento de los Grupos 3 a 5 se efectúa en una mezcla de reacción a la cual se añade un compuesto hidrocarboxi o hidrocarbilo de un metal del Grupo 2.

30 14.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que hay presente en la mezcla de reacción en la que se efectúa la



- 4 AB

oxidación, por lo menos durante la última parte de la oxidación, un órgano-compuesto de un metal del Grupo 2, que contiene en la molécula un radical -OR, representando R un grupo hidrocarbonado.

5

15.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal del Grupo 2 es cinc.

10

16.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la oxidación se efectúa haciendo pasar oxígeno molecular, sólo o en mezcla con otro o con otros gases, a través de la mezcla de reacción, mientras se mantiene dicha mezcla de reacción a una temperatura entre 40° C. y 130° C.

15

17.- Un procedimiento para la producción de un compuesto orgánico oxigenado por oxidación de un derivado hidrocarbonado de un elemento del Grupo 3 de la Clasificación Periódica o una mezcla de dichos derivados hidrocarbonados, que comprende efectuar la oxidación con oxígeno molecular en una mezcla de reacción a la cual se ha suministrado una cantidad secundaria de un compuesto hidrocarboxi o hidrocarbilo de un metal del Grupo 2, bien sea inicialmente o bien durante la oxidación.

20

25

18.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 17, en el que dicho derivado hidrocarbonado, o cada uno de dichos derivados, es un compuesto de la fórmula MR_3 , donde M significa un átomo del Grupo 3 y R significa un radical hidrocarbonado, que puede ser igual o diferente, seleccionado entre los radicales alcohilo, arilo, alcarilo, aralcoholó y cicloalcoholo.

30

286731



19.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 18, en el que se oxida un hidrocarbilo de aluminio o una mezcla del mismo.

20.- Un procedimiento según se reivindica en cualquier una de las reivindicaciones 17-19, en el que dicho metal del Grupo 2 es cinc.

21.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 20, en el que la oxidación se efectúa en una mezcla de reacción a la cual se ha suministrado un cinc-dialcoholo que contiene no más de 20 átomos de carbono en cada grupo alcoholo.

22.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 20, en el que la oxidación se efectúa en una mezcla de reacción a la cual se ha suministrado un cinc-dialcóxido que contiene no más de 20 átomos de carbono en cada grupo alcoxi.

23.- Un procedimiento para la producción de un hidroxicompuerto orgánico de la fórmula general: ROH, donde R significa un radical hidrocarbonado, por oxidación con oxígeno molecular de un trihidrocarbilo de un elemento del Grupo 3 de la Clasificación Periódica, y luego por hidrólisis del producto de oxidación resultante, con o sin una purificación previa del mismo en el que se disuelve una cantidad secundaria de un dialcoholo o dialcóxido de metal del Grupo 2 en dicho trihidrocarbilo antes de la oxidación y/o durante dicha oxidación.

24.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 23, en el que un aluminio-trialcoholo o una mezcla del mismo se oxida y dicho metal del Grupo 2 es cinc.

25.- Un procedimiento según se reivindica en la rei-

286731



vindicación 24, que comprende añadir a dicho aluminio-trialcohilo o mezcla del mismo, antes de la oxidación o durante la misma, entre 0,1 y 2,0% de un cinc-dialcoholo o dialcóxido, en peso, de dicho aluminio-trialcohilo (o trialcoholos).

5

26.- Un procedimiento para la producción de un compuesto orgánico oxigenado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 ABR. 1963

[Handwritten signature]
Alcalde de Madrid
Por Poderes

15

286731