

PATENTE DE INTRODUCCION  
=====

I.C.I. Case H. 15603/15604

294591

294591



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la producción de ésteres insaturados"

-----

*Solicitante:*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a la producción de ésteres.

Se ha propuesto ya el oxidar olefinas tales como etileno, por medio de oxígeno en presencia de catalizadores que contengan compuestos

5.

294591

-2-



- de paladio y un compuesto metálico que, en las condiciones de reacción empleadas, pueda existir en más de un grado de oxidación, por ejemplo un compuesto de cobre o de hierro. Procediendo de este modo, el etileno puede oxidarse al estado de acetaldehído, mientras que las olefinas más elevadas pueden oxidarse al estado de ketona, o sea, cuando se utiliza una alfaolefina más elevada que el etileno, el oxígeno en el producto de oxidación se acopla, predominantemente, a un átomo de carbono no terminal en lugar de a un átomo terminal. Resultaría ventajoso el poder obtener productos con el oxígeno acoplado a un átomo de carbono terminal. Se ha realizado un intento para aplicar la reacción en presencia de ácido acético glacial como disolvente, pero procediendo de este modo no se ha obtenido producto de oxidación alguno.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha comprobado que cuando se hace reaccionar una alfaolefina que contenga 3 ó más átomos de carbono, con un carboxilato en presencia de, por ejemplo, cloruro paladioso, y un medio de reacción prácticamente no acuoso, el producto contiene una proporción inesperadamente elevada de éster primario.
- 20.
- 25.

- Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de esteres insaturados, que comprende la etapa de poner en contacto una alfaolefina que contenga por lo menos 3 átomos de carbono y encierre la
- 30.

294591

-3-



estructura  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  en presencia de un ácido carboxílico y un carboxilato ionizable, con una sal de paladio.

5. Las sales de paladio empleadas en el procedimiento de este invento, pueden ser las de un ácido carboxílico, por ejemplo, acetato de paladio, y especialmente cuando el procedimiento se aplica regenerativamente como luego se describe, es con preferencia una sal orgánica, por ejemplo un haluro. El cloruro paladioso es el más adecuado. Es ventajoso emplear junto con la sal de paladio, un haluro de un metal alcalino, por ejemplo cloruro sódico o cloruro de litio.

15. Se comprenderá que el ácido carboxílico o el carboxilato ionizable, y en muchos casos con preferencia ambos, han de corresponder al ester que se desee producir. Así, cuando el procedimiento se emplea para la obtención de un acetato, han de hallarse presentes, bien el ácido acético o bien un acetato ionizable y, en general, es conveniente emplear los dos. De los carboxilatos ionizables que pueden emplearse, son los más convenientes los carboxilatos de metal alcalino. Por ejemplo, los carboxilatos de sodio, potasio y litio son especialmente adecuados para usarse en este invento. Los carboxilatos ionizables pueden formarse "in situ" por ejemplo mediante el uso de un carbonato de metal alcalino junto con un ácido carboxílico.

30. Los compuestos olefínicos empleados

294591

-4-



5. como materiales de partida de este invento, pueden ser hidrocarburos insaturados alifáticos que contengan de 3 a 20 átomos de carbono o más, por ejemplo propileno, n-buteno-1, n-hexeno-1, n-octeno-1, 3:5:5-trimetil hexeno-1 y alfaolefinas de craquización de cera, del tipo  $C_{14}$ . Otras olefinas que pueden emplearse son las olefinas alifáticas arilsustituídas, tales como estireno. Es también posible emplear otros compuestos que contengan dobles enlaces olefínicos, por ejemplo ácidos y esteres insaturados, a condición de que contengan el grupo  $-CH=CH_2$ .

10. La reacción que se desarrolla al aplicar el procedimiento de este invento, puede aclararse describiendo el comportamiento del n-octeno-1. Al calentar éste, con cloruro paladioso y acetato sódico anhidro, en una solución de ácido acético glacial, se obtiene un producto que comprende esteres de octenilo, incluyendo una proporción apreciable de ester primario.

15. En el procedimiento de este invento, puede emplearse una gran variedad de ácidos carboxílicos y de carboxilatos ionizables. Por ejemplo, es posible utilizar ácidos mono-carboxílicos alifáticos, tales como ácido acético y ácido propiónico, y ácidos superiores, tales como ácido n-hexanoico. Si se desea, pueden usarse ácidos alifáticos dicarboxílicos, tales como ácido adípico. Además, es posible utilizar ácidos aromáticos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico,
- 20.
- 25.
- 30.



294591

-5-

- y, si se desea, son adecuados ácidos aromáticos dicarboxílicos tales como los ácidos ftálicos. En todos estos casos, pueden emplearse los carboxilatos ionizables correspondientes y, por lo
5. que a los ácidos dicarboxílicos se refiere, son adecuadas tanto las sales metálicas dialquílicas como las sales ácidas, tales como los ftalatos ácidos de potasio. Es también posible el emplear ácidos y sales ácidas que hayan experimentado la
10. esterificación parcial, por ejemplo el ftalato ácido de etilo y las sales ionizables del mismo, tales como ftalato de potasio-etilo. El empleo de ácidos dicarboxílicos y de derivados de los mismos, dá por resultado la formación de mono-esteres,
15. diesteres y/o mezclas de estos. Los diesteres tales como los adipatos y ftalatos pueden obtenerse y resultan especialmente adecuados para utilizarse como plastificantes.
20. Resulta ventajoso hacer mínimo el tiempo de contacto de la olefina con la sal de paladio y el asegurarse de que, en cualquier momento, la concentración de olefina en la mezcla de reacción no es apreciablemente superior a la necesaria para conseguir el grado deseado de reacción.
25. Una baja concentración de olefina libre puede conseguirse añadiendo la olefina de modo continuo o gradual, a medida que la reacción prosigue, mejor que introduciendo la totalidad de la olefina en el sistema de reacción al empezar ésta. Al utilizar
30. olefinas que contengan 4 o más átomos de carbono,

294591 -6-



es conveniente que la concentración inicial de olefinas sea como máximo el 10% del volumen total de la mezcla de reacción.

- En la aplicación del procedimiento de este invento, como antes se ha descrito, se precipita paladio metálico al avanzar la reacción. Esto es desde luego indeseable ya que cuando se ha precipitado prácticamente todo el paladio, la reacción se interrumpe. Es ventajoso aplicar el procedimiento de este invento en presencia de un sistema redox que pueda regenerarse fácilmente, ya que, procediendo de este modo se impide la precipitación de paladio libre. El sistema redox puede ser un compuesto inorgánico, por ejemplo cloruro cúprico, correspondiendo la sal cúprica al ester que se trate de obtener, o cloruro férrico, o puede ser un compuesto orgánico, por ejemplo para-benzoquinona, duroquinona o 2-etil antraquinona, o una mezcla de 2 o más de estos compuestos. Si, por ejemplo, se emplea cloruro cúprico, éste se reduce, en la reacción, a cloruro cuproso y, eventualmente, es necesario reoxidar este último o introducir una nueva carga de cloruro cúprico. Análogamente, cuando se emplea para-benzoquinona, ésta se convierte en un producto parcialmente reducido y es necesario o bien regenerar la para-benzoquinona por oxidación, o proporcionar una nueva cantidad de la misma en la zona de reacción. La oxidación de, por ejemplo, cloruro cuproso o un producto parcialmente reducido de para-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

294591 -7-



benzoquinona, puede realizarse continuamente suministrando un gas que contenga oxígeno molecular, al sistema de reacción. Este gas puede ser el oxígeno por sí mismo, aire, una mezcla de oxígeno con un gas inerte tal como nitrógeno, o una mezcla de oxígeno o aire con la olefina a reaccionar, cuando ésta es gaseosa.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Cuando la reacción se aplica en presencia de un sistema redox y un gas que contiene oxígeno molecular como antes se ha descrito, en la zona de reacción se forma agua. Se comprenderá también que existe siempre un riesgo de introducción de agua por el empleo de reactivos insuficientemente anhidros. Es conveniente que el contenido de agua de la mezcla de reacción, se mantenga lo más reducido posible; en otro caso, en las condiciones de reacción, los esteres formados pueden experimentar la hidrólisis a los compuestos de carbonilo y a los ácidos carboxílicos correspondientes. Además, el material olefínico de partida, experimenta la reacción en estas condiciones para proporcionar compuestos de carbonilo tales como aldehídos y ketonas.

Constituye otra característica del procedimiento de este invento el que los esteres producidos, especialmente cuando se derivan de olefinas inferiores, pueden experimentar una ulterior reacción en las condiciones de trabajo, para proporcionar diesteres. Aunque estos diesteres son compuestos útiles, en general son menos



útiles que los monoesteres, de tal modo que frecuentemente es conveniente proceder de tal modo que no se forme en ninguna proporción apreciable.

5. El efecto indeseable del agua y la formación de diesteres que antes se describen, pueden evitarse, por lo menos en parte, aplicando la reacción de tal modo que el agua y los monoesteres obtenidos se retiren inmediatamente después de su formación, en cuanto sea posible. Un medio para asegurar la rápida eliminación del agua es el empleo de una gran proporción de gas. Por ejemplo, cuando se utiliza propileno, puede hacerse pasar rápidamente a través del sistema de reacción una mezcla de propileno-oxígeno. Como variante, al usar una olefina más elevada, puede hacerse pasar oxígeno rápidamente a través de un sistema de reacción que contenga aquel cuerpo. Asimismo, cuando se emplea propileno, éste puede hacerse pasar mezclado con un gas que contenga oxígeno molecular en contracorriente con una película descendente de una solución que contenga un ácido carboxílico, un carboxilato ionizable, una sal de paladio y un sistema redox. Con olefinas de punto de ebullición más elevado, puede hacerse pasar un gas que contenga oxígeno molecular, en circulación de contracorriente con una película descendente de una solución que contenga los componentes ya citados, junto con olefina disuelta. Aplicando la reacción de este
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

294591

-9-



- modo, el agua puede separarse fácilmente del sistema de reacción, mediante vaporización, lo mismo que el monoéster, a condición de que su punto de ebullición sea suficientemente bajo.
5. Como otra variante, la reacción puede realizarse en dos recipientes, produciéndose el éster en el primero y regenerándose el sistema redox en el segundo. En este caso, el ester se retira del primer recipiente, y el agua se separa del
10. segundo, de tal modo que el contacto entre el agua, el ester y la olefina se reduce al mínimo, y la presencia de una reacción indeseable, disminuye por tanto.

- El agua puede retirarse también del sistema de reacción, proporcionando la presencia en el mismo de un compuesto susceptible de formar un azeotropo con el agua, por ejemplo el benceno.
- 15.

- Se obtienen resultados perfeccionados aplicando el procedimiento de este invento en presencia de uno o más compuestos elegidos entre acetamida, N-metilacetamida, N-dimetilacetamida, dimetilformamida, urea, acetonitrilo, benzonitrilo, sulfóxidos dialquílicos, especialmente sulfóxido dimetílico, y aminas, a condición de que estos no reaccionen con la sal de paladio, en las condiciones de reacción. La concentración total del compuesto o compuestos elegidos de este grupo, es con preferencia de 5% a 80% en volumen de la
- 20.
- 25.
30. mezcla de reacción. Aplicando la reacción de es-

294591

-10-



- te modo, el efecto perjudicial del agua se elimina parcialmente de tal modo que resulta menos vital la separación rápida de la misma de la mezcla de reacción. Además, la presencia de uno o más compuestos como se ha indicado, tiene también el efecto de mejorar la relación de ester primario a ester secundario en los productos obtenidos. Por ejemplo, se hizo reaccionar n-octeno-1 con ácido acético y acetato de litio en presencia de cloruro paladioso, cloruro lítico y una sal cúprica, haciéndose pasar oxígeno continuamente a través de la mezcla de reacción, que se conservó a una temperatura de 100°C. La relación de ester primario a ester secundario obtenida con distintos compuestos del tipo indicado, fué la que figura en la tabla siguiente.

T A B L A

<u>Aditivo</u>	<u>Relación Ester Primario: Ester secundario</u>
20. ninguno	0.27 : 1
benzonitrilo	0.60 : 1
sulfóxido de dimetilo	1.17 : 1
urea	0.72 : 1

- De esta tabla se desprende que cada uno de los tres aditivos incluidos dió por resultado una mejora en la relación de ester primario a ester secundario, comparada con la obtenida en ausencia de dicho aditivo.

- La tendencia a producirse las reacciones secundarias, especialmente la hidrólisis, dis-

294591

-11-



minuye al aumentar el peso molecular de la olefina empleada.

- El procedimiento de este invento puede aplicarse a la temperatura ambiente o al punto de ebullición de la mezcla de reacción, o a cualquier temperatura intermedia. En especial, son preferibles las temperaturas de 50 a 160°C. Se comprenderá que el empleo de temperaturas elevadas facilita la rápida eliminación del agua y/o el ester producido, cuando esto es conveniente. El procedimiento puede aplicarse a una gran variedad de presiones. En general, la presión atmosférica es adecuada, pero el empleo de presiones inferiores facilita la separación del agua y/o ester cuando esto es conveniente. Sin embargo, el empleo de presiones inferiores tiende también a disminuir el grado de reacción. Por otra parte, el empleo de presiones elevadas, puede aumentar la proporción de reacción, pero tiene el inconveniente de que puede dificultar la separación del agua y/o el éster. En general son preferibles las presiones del orden de la atmosférica a 10 atmósferas manométricas. La verdadera presión de trabajo ha de elegirse teniendo presentes los factores indicados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 1 -

- Se mezclaron entre sí y se calentaron durante 16 horas sometido a reflujo, 50 g de cloruro paládico, 46g de acetato sódico anhidro, 32 g de n-octeno-1 y 200 ml de ácido acético gla-
- 30.

294591

-12-



5. cial. La mezcla de reacción se diluyó luego con agua, se neutralizó con 500 ml de solución de sosa cáustica al 25% y se separó por centrifugación el paladio precipitado. El líquido sobrenadante, se extrajo con éter. Después de secar sobre sulfato magnésico, se destiló el éter dejando un residuo de 27,9 g de un aceite. Este residuo se destiló y se obtuvieron 9 fracciones (incluyendo un residuo). Cada fracción se analizó por espectroscopía infra-roja y cromatografía en fase de vapor. Sobre la base de este análisis, se calculó que el 61,5% de la olefina había experimentado la reacción. El producto contenía 11,5 g de ésteres de octenilo, correspondiendo a un rendimiento de 38,7% sobre la base de la cantidad de olefina reaccionada. En el producto estérico, la relación de ester primario a secundario era de 1:1,2.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2 -

20. Se calentaron juntos con agitación hasta ebullición de la mezcla sometida a reflujo, 11 g de cloruro paladioso, 43 g de ácido propiónico y 11,6 g de propionato sódico. En estas condiciones, se añadieron 7 g de n-octeno-1, y
25. la mezcla se sometió a reflujo durante otras 16 horas. El producto se centrifugó a continuación y la capa líquido se destiló en una atmósfera de nitrógeno. El destilado se neutralizó y el exceso de octeno se separó por ulterior destilación.
30. El producto estérico permaneció finalmente como

294591



-13-

5. residuo y se hidrogenó. De este modo, se obtuvieron 3,4 g de propionatos de octilo y la relación de producto primario a secundario fué de 2:1. La cantidad de octeno inalterado, recuperado, fué de 2,9 g de tal modo que se habían obtenido 3,4 g de ester, de 4,1 g de n-octeno-1, siendo por tanto la conversión de octeno el 59%, y el rendimiento de esteres sobre la base de la cantidad de octeno convertido, fué de 51%.
10. EJEMPLO 3 -  
Se preparó una solución que contenía los componentes siguientes:
- |                              |           |
|------------------------------|-----------|
| acetato de litio, anhidro    | 9.88 gr.  |
| cloruro de litio             | 0.6 gr.   |
| 15. cloruro cúprico, anhidro | 3.9 gr.   |
| dimetilformamida             | 155.4 ml. |
| ácido acético                | 54.6 ml.  |
| cloruro paladioso            | 0.82 gr.  |
20. Esta mezcla se calentó a 100°C, en un recipiente de reacción equipado con agitador cruciforme de árbol hueco, a través del cual se hizo pasar oxígeno a razón de 20 litros/hora. Luego se añadieron 90 ml de n-octeno-1 y la reacción se aplicó durante 8 horas. Al final de este tiempo, se añadieron otros 30 ml de n-octeno-1.
25. Después de un período total de reacción de 24 horas, durante el cual se separaron por destilación 25 g de octeno, la mezcla se dejó enfriar bajo una corriente de oxígeno, El producto se extrajo
30. vertiendo la solución en un volumen igual de agua

294591 -14-



5. fría, por cuyo medio se separó un aceite que se apartó y se juntó con un extracto de la solución acuosa en éter de petróleo. Después del secado, este material que contenía éter de petróleo se sometió a la destilación por cuyo medio se obtuvieron 3 fracciones.

éter de petróleo	33.5 gr.
octeno	22.3 gr.
ésteres (90%)+ octano (10%)	21.1 gr.

10. Así, el peso total de octeno recuperado fué de 49,4 g. de tal modo que el peso total de n-octeno-1 con que no se había contado era de 36,6 g. El rendimiento de esterres, 19 g, sobre la base de esta cantidad de n-octeno-1, fué de 34,8%. La relación de ester primario a secundario fué de 1,9:1.

15.

EJEMPLO 4 -

Se preparó una mezcla de reacción, como sigue:

20.	cloruro paladioso	0.302 g.
	cloruro de litio	0.312 g.
	acetato de litio, anhidro	3.301 g.
	cloruro cúprico, anhidro	1.302 g.
	ácido acético	15.6 ml.
25.	dimetilformamida	54.4 ml.

25.

Esta mezcla se calentó a 109°C en una vasija de reacción equipada con agitador cruciforme de árbol hueco a través del cual se insufló oxígeno a razón de 20 litros/hora. Luego se añadieron 30 ml de n-octeno-1 y la reacción se dejó con-

30.



294591 -15-

5. continuar durante 5-1/2 horas. El producto se vertió a continuación en agua y se extrajo con espíritu de petróleo. El extracto se analizó espectroscópicamente y se comprobó que se hallaban presentes 8,5 g de esterés, el 60% de los cuales era ester primario. La cantidad de n-octeno-1 sin reaccionar, no se determinó de tal modo que el rendimiento de esterés solo puede expresarse con respecto a la cantidad de octano introducido. Calculando de este modo, se comprueba que el rendimiento de esterés es de 26,2%; de tal modo que el rendimiento de ester primario es de 15,7%.
- 10.

EJEMPLO 5 -

15. Se preparó una mezcla de reacción como sigue:

	acetato de litio, anhidro	3.306 g.
	cloruro de litio	0.211 g.
	cloruro cúprico, anhidro	1.303 g.
	acetamida	43.62 g.
20.	ácido acético	16.36 g.
	cloruro paladioso	0.315 g.

25. Esta mezcla se calentó a 110°C en un recipiente de reacción equipado con un agitador cruciforme de árbol hueco a través del cual se insufló oxígeno a razón de 20 litros/hora. Luego se añadieron 21,6 g de n-octeno-1, y la reacción se aplicó durante 5 horas. El producto se vertió en agua y se extrajo con ligroína. El extracto se elevó a un volumen normal y la cantidad de esterés se
30. calculó espectroscópicamente. Se comprobó que se

294591 -16-



hallaban presentes 9,5 g. de esteres correspondientes a una conversión en esteres del 30% de la cantidad total de octeno empleado. De los esteres producidos, el 83% en peso eran ester primario.

5.

EJEMPLO 6 -

Se preparó un sistema de reacción como sigue:

	cloruro paladioso	0.302 g.
10.	cloruro de litio	0.333 g
	acetato de litio, anhidro	3.299 g.
	cloruro cuproso	1.301 g.
	ácido acético	15.6 ml.
	dimetil acetamida	44.6 ml.

15.

Esta mezcla se calentó a 104°C en presencia de oxígeno y se introdujo n-octeno-1 hasta haberse añadido 30 ml. La reacción se realizó en un sistema cerrado; el oxígeno utilizado se sustituyó mediante una bureta de gas. Se formó algo de

20.

dióxido de carbono, cuya concentración aumentó. Al cabo de 2-1/2 horas, empezó a dar lugar a la precipitación de paladio. La reacción se terminó después de 4 horas, y el producto de reacción se vertió en agua y se extrajo con ligroína. Se

25.

comprobó la formación de 8 g de esteres, el 70% de ellos ester primario. No se intentó determinar la cantidad de n-octeno-1 sin reaccionar, de tal modo que el rendimiento de esteres solo puede expresarse con respecto a la cantidad de

30.

n-octeno-1 introducido en la reacción. El cálculo

294591 -17-



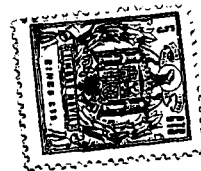
lo muestra que el 24,7% de este n-octeno-1 se había convertido en esteres; el rendimiento de ester primario sobre la base de la cantidad de n-octeno-1 introducido, fué de 17,3%.

5. EJEMPLO 7 -

Se agitaron juntos a 110°C, durante 1 hora, 53,4 g de cloruro paládioso y 400ml de ácido acético. Luego se añadieron 49,2 g de acetato sódico anhidro, y la calefacción se continuó durante otros 30 minutos. Al final de este período, se añadieron 25,2 g de n-hexeno-1, gota a gota. La reacción se continuó durante 16 horas con agitación constante y después de este período el producto se destiló en vapor. El destilado orgánico obtenido que pesó 9,6 g., se neutralizó con hidróxido sódico, y se separó la capa no acuosa. De este modo, se obtuvieron 713 g de un aceite claro e incoloro, que se comprobó que contenía 1,8 g de ester primario, 3,3 g de ester secundario y 0,6 g de ketona.

El residuo de la caldera de destilación en vapor se centrifugó para separar el paladio precipitado, se neutralizó con hidróxido sódico y se extrajo con éter de petróleo. Después de separar el éter por destilación, se obtuvo un aceite oscuro que pesaba 10,5 g y contenía 4,1 g de ester primario, 4,8 g de ester secundario y 1,2 g de ketona. Así, en este ejemplo, se obtuvieron 14 g de éster, de los cuales 5,9 g eran ester primario y 8,1 g eran ester secundario. El

294591 -18-



5. punto de ebullición de este éster producto, era del orden de 158°C. Adicionalmente, se obtuvieron 1,8 g de ketona. De estos resultados se calculó que la conversión de olefina era del 33% y que el rendimiento de esteres era del 85%. La relación ponderal de éster primario a ester secundario, era de 1:1,4.

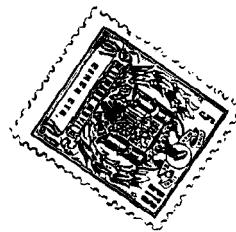
EJEMPLO 8 -

10. Durante 30 minutos, se calentaron juntos a una temperatura de 110°C, 26,7 g de cloruro paladioso, 24,6 g de acetato sódico y 200 ml de ácido acético. Se añadieron durante un período de 10 minutos, 16,9 g de 3:5:5-trimetilhexeno-1 y la calefacción se continuó a la misma temperatura, durante 16 horas. El paladio precipitado, se separó por centrifugación, y el líquido residuo se neutralizó y extrajo con éter de petróleo. La solución así obtenida se secó y destiló para separar el éter de petróleo. De este modo, se obtuvieron
15. 13,1 g de éster, correspondientes a un rendimiento de 53%, y 0,4 g de ketona, correspondientes a un rendimiento de 1,8%; estos rendimientos sobre la base de la cantidad de olefina introducida. La conversión de olefina fué del 54,8% y el rendimiento de éster sobre la base de olefina convertida, fué de 97%. En el producto estérico, la relación de esteres primario a secundario fué de 2,3:1, ó sea 170% del ester producto era ester primario.

EJEMPLO 9 -

30. Se calentaron juntos a una tempera-

294591 -19-



- tura de 110°C, durante un período de 30 minutos, 53,4 g de cloruro paladioso, 49,2 g de acetato sódico y 400 ml de ácido acético. Se añadieron alfa olefinas de una fracción de C<sub>14</sub>, con un peso de 53,2 g durante un período de 10 minutos y la calefacción se continuó durante 16 horas a una temperatura de 110°C. El paladio precipitado se separó por centrifugación, y el líquido residual se neutralizó con hidróxido sódico y se extrajo con éter de petróleo. La solución así obtenida, se secó y se destiló para separar el éter de petróleo. De este modo, se obtuvieron 62,5 g de producto, el 45% en peso del cual era éster. Este ester tenía un punto de ebullición de 142-186°C a una presión de 5 mm de mercurio. Por análisis se comprobó que este producto estaba constituido predominantemente por esteres primarios insaturados.

EJEMPLO 10 -

20. Se preparó una solución como sigue:
- |                      |         |
|----------------------|---------|
| cloruro paladioso    | 3.52 g  |
| cloruro de litio     | 1.67 g  |
| acetato de litio     | 5.03 g. |
| acetato cúprico      | 21.6 g  |
| 25. dimetilformamida | 150 ml  |
| ácido acético        | 50 ml   |

- Se hizo circular propileno durante 135 minutos a través de la solución, mantenida a 105-110°C. El producto se recogió en separadores que se conservaron a -40°C. El volumen de propileno absor-
- 30.

294591 -20-



bido fué de 542 ml correspondientes a  $2 \times 10^{-2}$  mol. El peso del producto obtenido fué de 1,7 g. Este producto tenía el análisis siguiente:

5.	acetato de alilo	55%
	acetato de isopropenilo	25%
	acroleína	5%
	acetona	15%

10. Así, el peso de ester obtenido fué de 1,36 g, correspondiendo a un rendimiento de 68% sobre la base de la cantidad de propileno absorbido. Como se observará, la relación de ester primario a secundario era de 55:25, o sea, 2,2:1. La acroleína y la acetona se cree que se formaron por hidrólisis de los esteres.

15. EJEMPLO 11 -

20. Se calentó a 105-110°C en un reactor, una solución de 5 g de acetato de litio, 21,6 g de acetato cúprico, 50 ml de ácido acético y 150 ml de dimetilformamida. El sistema se purgó con buteno-1 y luego se añadió una solución de 3,5 g de cloruro paladioso y 1,7 g de cloruro de litio en ácido acético. Durante los 80 minutos siguientes, se absorbieron 650 ml de buteno-1. El producto de la reacción se diluyó con agua y luego se

25. extrajo con éter de petróleo. Después de destilar el éter de petróleo, quedaron 2,4 g de un aceite que contenía 1,2 g de acetatos de butenilo. Esto corresponde a un rendimiento de 38% de esteres. La relación de esteres primario a secundario se comprobó que era de 3,9:1. El producto más abundante,

30.

294591

-21-



casi ciertamente tenía la estructura  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot$   
 $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\cdot$

EJEMPLO 12 -

Se prepararon cuatro soluciones cada

5. una de la composición siguiente:

acetato de litio	3.30 g.
cloruro de litio	0.20 g.
cloruro paladioso	0.30 g.
ácido acético	80 ml.
10. n-octeno-1	10 ml.

A cada una de las cuatro soluciones se hicieron adiciones ulteriores, como sigue:

- 15.
- (1) 2,4 g de acetato cúprico
  - (2) 2,4 g de acetato cúprico + 9,3 g de benzonitrilo
  - (3) 2,4 g de acetato cúprico + 10,1 g de sulfóxido de dimetilo
  - (4) 1,3 g de cloruro cúprico + 6,0 g de urea

20. Cada mezcla se calentó a  $100^{\circ}\text{C}$  en un recipiente de reacción equipado con agitador uniforme de 'árbol hueco, a través del cual se hizo pasar oxígeno a razón de 20 litros/hora. Al final del período de reacción, los productos se separaron y se midieron las cantidades de esteres primario y secundario en el producto estérico de

25. reacción. Los resultados se indican a continuación

294591

-22-



<u>Aditivo</u>	<u>Ester primario</u>	<u>Ester secundario</u>
ninguno	21%	79%
benzonitrilo	37%	63%
sulfóxido de dimetilo	54%	46%
5. urea	42%	58%

Se observará que los tres aditivos usados en este ejemplo proporcionan todos una relación éster primario a éster secundario muy superior a la obtenida en ausencia de aditivos.

10. EJEMPLO 13 -

Se preparó una solución como sigue:

	cloruro paladioso	0.8 g.
	cloruro de litio	0.56 g.
	cloruro cúprico	3.95 g.
15.	ftalato ácido de potasio	6.56 g.
	ácido ftálico	30.0 g.
	n-octeno-1	10.8 g.

Esta mezcla se calentó a una temperatura de 105°C y se hizo pasar oxígeno a razón de un litro por hora, durante 6 horas, al final de las cuales se separó el producto, por cuyo medio se estudiaron 1,3 g de olefina y 4,1 g de éster. Al analizarlo, este producto estérico demostró que estaba constituido en gran parte por diéster. Suponiendo que el producto fuera completamente diéster, el rendimiento de éste sobre la base de n-octeno-1 reaccionado era aproximadamente de 25%.

20. EJEMPLO 14 -

30. Se calentaron durante 1 hora con agi

294591

-23-



- 5: tación 53,4 g de cloruro paladioso, con 400 ml de ácido acético. Luego se añadieron 49,2 g de acetato sódico, y la mezcla se calentó con agitación durante otros 30 minutos. Desde un embudo cuenta gotas, se añadieron lentamente 33,6 de estireno, y la mezcla de reacción se agitó continuamente a una temperatura de 110°C, durante un período de 16 horas. La mezcla se dejó enfriar después de lo cual se centrifugó para separar todo el paladio metálico que se había precipitado. El filtrado se neutralizó con una solución concentrada de hidróxido sódico y se extrajo con éter de petróleo. El fraccionamiento de la solución etérea, proporcionó un aceite anaranjado oscuro, que se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró y se pesó. El peso del producto, que estaba constituido casi por completo por ésteres, era de 33,3 g que corresponde a un rendimiento de éster sobre la base de la cantidad de estireno empleado, del 70%. Por hidrogenación, utilizando un catalizador de paladio, el éster bruto producto dió origen a un material que contenía una elevada proporción de acetato de 2-fenil etilo, del que pudo deducirse que el éster bruto consistía en gran parte en acetato de beta-fenilvinilo.
- 10: .
- 15: .
- 20: .
- 25: .

EJEMPLO 15 -

- 30: En este ejemplo los resultados se obtuvieron usando (a) una concentración volumétrica del 30% de olefinas y (b) una concentra-



294591

-24-

ción volumétrica del 10% de olefina. Los resultados comparativos acusan un beneficio con respecto a la concentración reducida de olefina.

5. (a) Se calentaron a la temperatura de 110°C, haciendo pasar oxígeno a razón de 20 litros/hora, 0,264 g de cloruro paladioso, 0,304 g de cloruro de litio, 3,307 g de acetato de litio, 1,301 g de cloruro cúprico, 54,5 ml de dimetilformamida, 15,6 ml de ácido acético y 30 ml de n-octeno-1.
10. La reacción se continuó durante 4 horas después de las cuales el producto se separó. De este modo, se obtuvieron 9,1 g de éster. Al someter este material al análisis, se comprobó que el 59% del éster era primario, y el 41% restante era secundario. Así, la relación de primario a secundario, era de 1,44:1. El 41% del secundario estaba constituido por 26% de acetato-2, 10% de acetato-3 y 5% de acetato-4.
15. (b) Se emplearon las mismas cantidades de sales en esta parte del ejemplo, que en el (a) anterior. Los otros componentes fueron 70 ml de dimetilformamida, 20 ml de ácido acético y 10 ml de n-octeno-1. La reacción se aplicó como se describe en (a) anterior, excepto que el tiempo total de reacción fué de 6 horas. Se obtuvo un total de 5,1 g de éster, el 90% del cual era primario, y el 10% era secundario. De este 10% de éster secundario, el 6% era acetato-2, y el 4% era acetato-3. La relación de éster primario a éster secundario obtenido, era de 9:1. Se observará que
- 20.
- 25.
- 30.

294591 -25-



en esta parte del ejemplo, se obtuvo una relación muy superior de primario a secundario que (a) anterior, en la que se hallaba presente una concentración muy superior de n-octeno-1.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESTERES INSATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

1ª - Procedimiento para la producción de ésteres insaturados, caracterizado por comprender la etapa de poner en contacto con una sal de paladio, en presencia de un ácido carboxílico y de un carboxilato ionizable, una alfa-olefina con, por lo menos, 3 átomos de carbono y que contenga la estructura  $-CH=CH_2$ .

20.

2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal de paladio es cloruro paladioso.

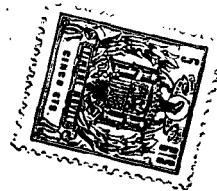
25.

3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la reacción se aplica en presencia de un haluro de metal alcalino.

30.

294591

-26-



- 4<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el haluro es cloruro de sodio o cloruro de litio.
5. 5<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el ácido carboxílico corresponde al éster que se desee obtener.
10. 6<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el carboxilato ionizable corresponde al éster que se desee obtener.
15. 7<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque el carboxilato ionizable se deriva de un metal alcalino.
20. 8<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el metal alcalino es sodio, potasio o litio.
25. 9<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el carboxilato ionizable se forma "in situ" por el empleo de un carbonato de metal alcalino, junto con el ácido carboxílico.
30. 10<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido alifático monocarboxílico; un ácido alifático dicarboxílico; un ácido aromático monocarboxílico, o un ácido aromático dicarboxílico, y el carboxilato ionizable es una sal de metal alcalino del mismo ácido.

294591

-27-



5. 11ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque la alfaolefina es un hidrocarburo alifático que contenga de 3 a 20 átomos de carbono; una olefina alifática aril-sustituída, o un ácido o éster insaturados.
10. 12ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la olefina contiene 4 o más átomos de carbono, y la concentración inicial de olefina es, como máximo el 10% del volumen total de reacción.
15. 13ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la olefina se añade continuamente o de modo gradual, a medida que la reacción avanza.
20. 14ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado porque el procedimiento se aplica en presencia de un sistema redox.
25. 15ª - Procedimiento, según reivindicación 14ª, caracterizado porque el sistema redox comprende uno o más compuestos seleccionados de cloruro cúprico, la sal cúprica correspondiente al éster que ha de obtenerse, cloruro férrico, duroquinona, 2-etil antraquinona y parabenzoquinona.
30. 16ª - Procedimiento, según reivindicación 14ª o 15ª, caracterizado porque se sumi-

294591-28-



nistra al sistema de reacción un gas que contenga oxígeno molecular.

5.

17<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 16<sup>a</sup>, caracterizado porque el gas es el mismo oxígeno, aire, una mezcla de oxígeno con nitrógeno, o una mezcla de oxígeno o aire con la olefina a reaccionar.

10.

18<sup>a</sup> - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 17<sup>a</sup>, caracterizado porque el contenido de agua de la mezcla de reacción, se mantiene lo más reducido posible.

15.

19<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza una gran circulación de gas, por cuyo medio el agua se elimina rápidamente del sistema de reacción.

20.

20<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizado porque la olefina es gaseosa y se hace pasar, junto con oxígeno molecular en circulación de contra corriente con una película descendente de líquido que contenga un ácido carboxílico, un carboxilato ionizable, una sal de paladio y un sistema redox; el agua, junto con éster, si su punto de ebullición es suficientemente bajo, se retira continuamente de la película, por vaporización.

25.

21<sup>a</sup> - Procedimiento, según reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizado porque un gas que contiene oxígeno molecular se pone en contacto, en circulación de contracorriente, con una película descendente de líquido que contiene una alfa-olefi

30.



na, un ácido carboxílico, un carboxilato ionizable, una sal de paladio y un sistema redox.

5. 22ª - Procedimiento, según reivindicación 18ª, caracterizado porque la reacción se realiza en dos recipientes; el éster se produce y retira del primero, y el sistema redox se regenera en el segundo del que se retira agua.

10. 23ª - Procedimiento, según reivindicación 18ª, caracterizado porque en el sistema de reacción, se halla presente un compuesto susceptible de formar un azeotropo con el agua.

15. 24ª - Procedimiento, según reivindicación 23ª, caracterizado porque el compuesto citado es benceno.

20. 25ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 24ª, caracterizado porque la reacción se desarrolla en presencia de uno o más compuestos elegidos entre acetamida, N-metilacetamida, N-dimetilacetamida, dimetilformamida, urea, acetonitrilo, benzonitrilo, sulfóxidos y aminas de dialquilo, a condición de que no reaccionen con la sal de paladio, en las condiciones de reacción.

25. 26ª - Procedimiento, según reivindicación 25ª, caracterizado porque el compuesto citado está presente en una concentración de 5 a 80% en volumen de la mezcla total de reacción.

30. 27ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 26ª, caracteri-

294591 -30-



zado porque la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre la del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

5.

28ª - Procedimiento, según reivindicación 27ª, caracterizado porque la temperatura es de 50 a 160°C.

10.

29ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 28ª, caracterizado porque la reacción se aplica a una presión comprendida entre la atmosférica y la de 10 atmósferas manométrica.

15.

30ª - Procedimiento para la producción de ésteres insaturados, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 17 DIC 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER