



3 0 9 3 3 8

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No.H. 17345.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS  
INSATURADOS, KETONAS INSATURADAS, ACIDOS INSATU-  
RADOS Y ESTERES DE ALCOHOLES INSATURADOS, CON  
ACIDOS CARBOXILICOS".

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad in-  
glesa, residente en Imperial Chemical House, Mill-  
bank, Londres, S.W: 1, Inglaterra.

=====

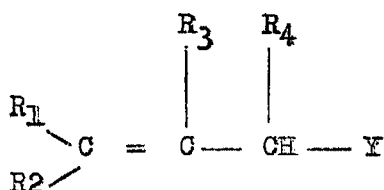
Este invento se relaciona con la producción  
de aldehidos insaturados, ketonas insaturadas, y este-  
res de alcoholes insaturados, con ácidos carboxílicos.  
Los productos se caracterizan por hallarse insaturados  
5. en el átomo de carbono que lleva el agrupamiento aldehído,



ketona, ácido o éster, o en un átomo de carbono inmediatamente adyacente.

El procedimiento de acuerdo con este invento, emplea como material de partida un compuesto insaturado

5. do de la fórmula general siguiente:



en la que cada una de las R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, o cada dos de ellas se combinan como grupo alquilo saturado divalente, e Y es un grupo aciloxi, aroiloxi o hidroxilo, o un átomo

10. halógeno, especialmente un átomo de cloro o de bromo. Así, un material de partida típico es el acetato de alilo que, por el procedimiento de este invento, que es una oxidación, puede convertirse en compuestos tales como el diacetato de alilideno,

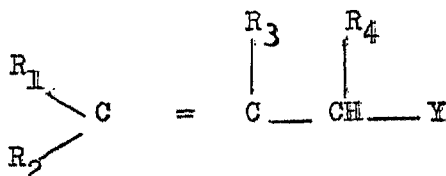
15. CH<sub>2</sub> = CH.CH.(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, acroleína y ácido acrílico, mientras que la metil vinil ketona puede obtenerse utilizando acetato de metil alilo, como material de partida.

20. En la Memoria de la Solicitud de Patente británica nº 42.621/62, pendiente, los solicitantes han propuesto ya oxidar esteres insaturados, tales como el acetato de alilo al estado de esteres saturados, por ejemplo diacetato de glicerilo y han de-



mostrado que los subproductos formados pueden incluir acroleína y diacetato de alilideno. Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para oxidar compuestos de la fórmula general anterior, de tal modo que la proporción de esteres, ketonas, ácidos y/o aldehidos insaturados, obtenidos en el producto, sea superior.

Así pues, el procedimiento de acuerdo con este invento, comprende el poner en contacto un compuesto insaturado de la fórmula general

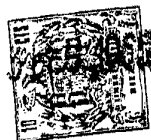


en la que cada una de las  $R_1$  a  $R_4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, que no contenga más de 8 átomos de carbono, o cada dos de ellas se combinan como grupo alquilo saturado divalente; el número total de átomos de carbono en  $R_1$  a  $R_4$ , con preferencia, no es superior a 16, e Y es un grupo aciloxi, ariloxi o hidroxilo, o un átomo de cloro o de bromo, con una sal de paladio, en presencia de un ácido carboxílico alifático que contenga entre 2 y 10 átomos de carbono, oxígeno molecular y una sal de cobre o de hierro, bien en condiciones anhidras o en presencia de una cantidad de agua no superior al 20%, sobre la base del peso total del agua más el ácido carboxílico



alifático; cualesquiera iones haluro presentes serán iones cloro o bromo, en concentraciones no superiores a 0,35 molar.

- El compuesto insaturado que se utiliza en este procedimiento, como se ha dicho, contiene, con preferencia, no más de 16 átomos de carbono en los grupos  $R_1$  a  $R_4$ . Así, si el símbolo Y representa un grupo acetoxi, (y por tanto el compuesto insaturado es un acetato, este ester, con preferencia, no contiene más de 21 átomos de carbono en conjunto. Sin embargo, el símbolo Y pueda, desde luego, representar otros grupos aciloxi, tales como el grupo propionoxi o butiroxi, o un grupo ariloxi tal como el grupo benzoxi.
5. Los grupos alquilo saturados, representados por  $R_1$  a  $R_4$ , no contienen más de 8 átomos de carbono cada uno. Así, cada uno de ellos puede representar, por ejemplo, un grupo metilo o etilo, o un grupo alquilo de cadena más prolongada, lineal o ramificada, no superior a un grupo octilo. En otra forma, cada dos de las  $R_1$  a  $R_4$ , pueden combinarse en un grupo alquilo saturado divalente, para formar, con los átomos de carbono adyacentes, un anillo cerrado en el que la única insaturación sea la indicada en la fórmula general. En una forma especialmente preferida, de este invento, cada uno de los grupos  $R_1$  a  $R_4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo. Así, el compues
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

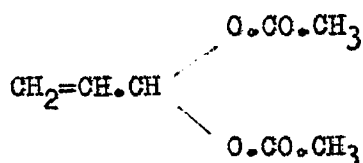


to insaturado empleado como material de partida, puede tener en conjunto, 7 átomos de carbono, o menos de siete.

A continuación figuran algunas de las combinaciones posibles de distintos grupos R. Se indican solo

5. por vía de ejemplo. Por conveniencia, el grupo Y representa acetoxi en cada caso.

1 - R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> son todos átomos de hidrógeno. El material de partida es acetato de alilo, CH<sub>2</sub>=CH.CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub> y el producto inicial es diacetato de alilideno

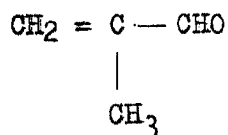


10. que está siempre en equilibrio con la acroleína CH<sub>2</sub>=CH.CHO y es también fácilmente convertible en acroleína por hidrólisis. La acroleína puede por tanto retirarse continuamente de la mezcla de reacción. La acroleína puede obtenerse también usando cloruro de alilo o alcohol alílico como material de partida, en cuyo caso

15. el símbolo Y en la fórmula general representa un cloruro y un grupo hidroxilo, respectivamente.

2 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son hidrógenos; R<sub>3</sub> es un grupo metilo. El material de partida es acetato de metililo y el producto es metacroleína.

20.



309338



3 - R<sub>1</sub> es metilo; R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> son hidrógeno. El material de partida es acetato de crotilo y el producto es crotonaldehido CH<sub>3</sub>.CH=CH.CHO.

5. 4.- R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> son hidrógeno; R<sub>4</sub> es metilo. El ester insaturado empleado es 3-acetoxi buteno-1 (que puede llamarse acetato de α-metil alilo) y el producto obtenido es metil vinil ketona CH<sub>2</sub>=CH.CO.CH<sub>3</sub>.

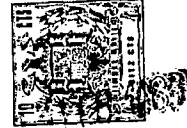
10. 5 - R<sub>1</sub> es un grupo etilo y R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> son átomos de hidrógeno. Partiendo de acetato de gamma-etil alilo, el producto obtenido es beta-etil acroleina C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH=CH.CHO.

15. 6 - R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno, mientras que R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> se combinan en forma de grupo trimetileno -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-. El material de partida es acetato de 1-ciclohexeno-3 y este se convierte en 1-ciclohexen-3-ona.

20. La sal de paladio empleada si se desea, puede ser acetato de paladio pero, se prefiere utilizar un haluro de paladio, por ejemplo el cloruro o menos convenientemente, el bromuro. La concentración de la sal es del orden, con preferencia, de 5 x 10<sup>-4</sup> a 0,5 molar, especialmente del orden de 5 x 10<sup>-3</sup> a 0,1 molar.

25. El ácido carboxílico alifático utilizado en este procedimiento, contiene con preferencia entre 2 y 5 átomos de carbono. Así, los ácidos adecuados incluyen el acético, el propiónico y los ácidos butírico normal e isobutírico. De estos, el ácido acético es el especialmente preferido.

3709338



- La sal de cobre o hierro que se halla presente durante las funciones de reacción, en forma de sales del metal en sus distintos estados de valencia, es un sistema redox. Así el sistema redox puede consistir en iones cúpricos y cuprosos, o férricos y ferrosos. Las sales apropiadas incluyen cloruro cúprico, cloruro ferroso, los bromuros correspondientes y las sales de cobre y de hierro de los ácidos alifáticos carboxílicos elegidos, por ejemplo acetato cúprico. La concentración de la sal de cobre o de hierro, con preferencia, es del orden de 0,05 a 0,5 molar, especialmente del orden de 0,1 a 0,3 molar.
- 5.
- 10.

- El procedimiento se aplica con preferencia en presencia de iones carboxilato, conteniendo entre 2 y 10 átomos de carbono, iones que además son cualesquiera que pueda proporcionarse por auto-ionización del ácido alifático carboxílico. Así, un carboxilato metálico ionizable en las condiciones de reacción, puede incorporarse a la mezcla de reacción. Estos carboxilatos incluyen los de metales alcalinos, por ejemplo de litio, sodio y potasio, y los de metales alcalino-térreos, por ejemplo de magnesio, calcio y bario. Se prefieren los acetatos. Es también posible derivar los iones carboxilato de la sal redox, utilizando carboxilatos tales como el acetato cúprico para el objeto, o de la sal de paladio, utilizando acetato de paladio, por ejemplo.
- 15.
- 20.
- 25.



Se prefiere que la concentración total de iones carboxilato sea por lo menos 0,2 molar y, ventajosamente por lo menos molar, por ejemplo hasta 4 molar. Así, una concentración típica es alrededor de

5. 2 molar.

El oxígeno molecular puede introducirse en la reacción en forma de gas puro, o en mezcla con un gas no reactivo, por ejemplo con nitrógeno. Así, puede introducirse en la reacción en la forma de aire. Puede

10. hacerse pasar a través de la solución de reacción, continua o intermitentemente.

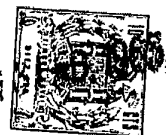
La reacción puede aplicarse a la presión atmosférica, pero es ventajoso emplear presiones elevadas que pueden ser tan elevadas como 200 atmósferas.

15. La presión preferida es del orden de la atmosférica, a 50 atmósferas.

Subordinada a la limitación indicada de que la concentración máxima de los iones cloruro o bromuro no ha de exceder de 0,35 molar, es ventajoso aplicar

20. la reacción en presencia de estos iones de los cuales se prefieren los primeros. Pueden obtenerse añadiendo el cloruro o bromuro de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, a la mezcla de reacción. Así, pueden usarse estas sales de magnesio, calcio o bario, aunque

25. se prefiere utilizar el bromuro o más especialmente el cloruro, de litio, sodio o potasio. Los iones cloruro y bromuro pueden derivarse también de la sal de paladio.



o de la sal de cobre o hierro. Por debajo del límite superior indicado, la concentración preferida de los iones cloruro o bromuro depende de varios factores, incluyendo los cationes presentes, la concentración del compuesto insaturado utilizado como material de partida, y la concentración de cualesquiera iones carboxilatos que puedan hallarse presentes. Depende también de la presencia o ausencia de agua, dado que las proporciones crecientes de agua en la mezcla de reacción, hacen posible las concentraciones más elevadas de iones cloruro o bromuro.

Por vía de ejemplo, si se hallan presentes a la vez el cloruro de litio y el acetato de litio, la concentración de ión cloruro, con preferencia, no excede de 0,2 molar, mientras que utilizando las sales correspondientes de potasio, se prefieren concentraciones que no excedan de 0,25 molar. En general se prefiere emplear concentraciones inferiores a 0,1 molar.

Es también posible aplicar la reacción en ausencia completa de iones cloruro y bromuro, y este proceso aminora el peligro de obtener un producto contaminado por dichos iones.

La reacción se aplica en condiciones anhidras o en presencia de no más del 20% de agua, sobre la base del peso total de agua más ácido alifático carboxílico. Con preferencia, la proporción de agua no excede del 10% en peso.

3<sup>10</sup> 09338



El procedimiento de acuerdo con este invento, se desarrolla satisfactoriamente a todas las temperaturas desde el punto de fusión de la mezcla de reacción hasta 200°C, aunque se prefiere emplear temperaturas del orden de 50 a 5. 150°C, especialmente entre 80 y 130°C.

Quando el material de partida es acetato de alilo, puede llegar a una elevada proporción la mezcla de reacción, por ejemplo tan alta como el 95% en peso, pero se prefiere que no exceda del 50%. En general, la proporción no será tan elevada que haga insoluble cualquiera de los compuestos inorgánicos en la mezcla de reacción. 10.

Los productos obtenidos de acuerdo con este invento, son esterés, aldehídos, ketonas y ácidos. Se han dado ya ejemplos de materiales de partida típicos y de 15. productos susceptibles de obtenerse de dichos materiales de partida. Sin embargo, debe subrayarse que en la mayoría de los casos, se obtiene más de un producto insaturado, y que las proporciones relativas de los distintos productos en la mezcla de reacción, pueden controlarse por la elección 20. adecuada de las condiciones de reacción, incluyendo los ritmos en que se suministran los reactivos y se retiran los productos. Así, del acetato de alilo como material de partida, es posible obtener una variedad de productos insaturados que incluyen el diacetato de alilideno, el diacetato de 25. propileno 1:3, la acroleína y el ácido acrílico. Sin embargo debe observarse que, si el producto final deseado es un ácido insaturado en el que el átomo de carbono que lleva



el grupo ácido, lleva también un doble enlace, por ejemplo el ácido acrílico o metacrílico, el grupo  $R_4$  de la fórmula general ha de ser un átomo de hidrógeno.

5. Los productos obtenidos pueden separarse de la mezcla de reacción y, si se desea, unos de otros, mediante métodos corrientes. Por ejemplo el ácido acrílico puede extraerse de la mezcla de reacción por destilación o extracción por disolventes.

10. Cuando el producto obtenido por el procedimiento de este invento es un aldehído insaturado, si se desea puede convertirse en el ácido correspondiente mediante el proceso descrito en la Memoria de la Solicitud pendiente de Patente Británica presentada en la misma fecha que ésta, y titulada "La producción de ácidos (Solicitud No. 6094/64). Por ejemplo, la acroleína obtenida por medio de este invento, puede convertirse en ácido acrílico, de este modo. Así, este invento proporciona dos caminos posibles para pasar del acetato de alilo al ácido acrílico, primero por oxidación directa
15. al estado de ácido y segundo, por oxidación al estado de acroleína seguida por la conversión de ésta en ácido acrílico.
- 20.

Este invento se describe a continuación por medio de los Ejemplos siguientes:

25. EJEMPLO 1 - Durante un período de 50 minutos se introdujo continuamente oxígeno, a la presión atmosférica, en una solución de reacción a la temperatura de 90°C.



La solución, en 160 cc de ácido acético glacial, contenía los componentes siguientes, a las concentraciones indicadas

5.	Cloruro de paladio	.05 molar	}	Total cloruro = .35 molar
	Cloruro de litio	.25 molar		
	Acetato de litio	.50 molar	}	Total acetato = .80 molar
	Acetato cúprico	.15 molar		
	Acetato de alilo	2.0 molar		

10. La mezcla de productos se comprobó que no contenía diacetato de glicerilo y tenía tan sólo  $0,8 \times 10^{-2}$  moles de triacetato. Por otra parte, contenía los siguientes productos insaturados

15.	Diacetato de alilideno	$8,8 \times 10^{-2}$ moles
	acroleína	$2,9 \times 10^{-2}$ moles
	1-acetato de propileno	$4,8 \times 10^{-2}$ moles

EJEMPLO 2 - Durante un período de 133 minutos se introdujo continuamente oxígeno a la presión atmosférica, en una solución de reacción a la temperatura de 90°C. La solución en 120 cc de ácido acético glacial, contenía los componentes siguientes a las concentraciones indicadas.

20.	Cloruro de paladio	.01 molar	}	Total cloruro = .17 molar
	Cloruro de litio	.15 molar		
25.	Acetato de litio	.50 molar	}	Total acetato = .80 molar
	Acetato cúprico	.15 molar		
	Acetato de alilo	4.0 molar		



La mezcla de productos contenía un total de  $0,33 \times 10^{-2}$  moles de acetatos de glicerilo y contenía además los productos insaturados siguientes:

- 5. Diacetato de alilideno  $6,0 \times 10^{-2}$  moles
- Acroleína  $1,5 \times 10^{-2}$  moles

EJEMPLO 3 - Al repetir el Ejemplo 2 utilizando cloruro de litio a una concentración  $0,25$  molar (siendo en este caso el cloruro total  $0,27$  molar), la mezcla de productos contenía  $0,88 \times 10^{-2}$  moles de acetatos de glicerilo y, además, los productos insaturados siguientes

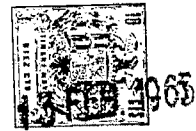
- 10. Diacetato de alilideno aprox.  $2 \times 10^{-2}$  moles
- Acroleína  $5,0 \times 10^{-2}$  moles

EJEMPLO 4 - Se introdujo oxígeno a la presión atmosférica, continuamente durante un período de 50 minutos, en una solución de reacción a la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ . La solución que se había diluido a un volumen de 100 cc con ácido acético glacial, contenía 10 cc de agua y además los componentes siguientes a las concentraciones que se indican

- 20. Cloruro de paladio .03 molar )
- Cloruro de litio .03 molar ) Total cloruro = .09 molar
- Acetato de litio 2.0 molar )
- Acetato cúprico .15 molar ) Total acetato = 2.30 molar
- Acetato de alilo 2.0 molar

- 25. La mezcla de productos contenía alrededor de  $1 \times 10^{-2}$  moles de ácido acrílico. La reacción posterior proporcionó muy poco más ácido acrílico, probablemente

3 09338



a causa de realizarse simultáneamente una segunda reacción en la que el ácido acrílico se convertía en algún otro producto o productos. Se cree que ésta segunda - reacción es, probablemente, la adición de ácido acético ó agua a través del doble enlace, para proporcionar ácido acetoxi-propiónico o ácido hidroxipropiónico, respectivamente.

5.

EJEMPLO 5 - Durante 3,5 horas se hizo pasar oxígeno, continuamente, a razón de 10 litros/hora y a la presión atmosférica, al interior de una solución catalizadora a 90°, de la composición siguiente

10.

Acetato de paladio	.01 molar	} Total acetato = 2.42 molar
Acetato de litio	2.0 molar	
Acetato cúprico	0.2 molar	

15.

Acetato de alilo	1.33 molar
Agua	15 ccs.
Acido acético glacial	
hasta completar	150 ccs.

La mezcla de productos contenía

20.

Acroleina	$3.45 \times 10^{-2}$ moles
Diacetato de alilideno	$1.0 \times 10^{-2}$ moles

25.

EJEMPLO 6 - Durante 3 horas se hizo pasar continuamente oxígeno a razón de 10 l/hora, y a la presión atmosférica, al interior de una solución catalizadora a una temperatura de 90°C y de la composición siguiente



- Acetato de paladio .05 molar )
- Acetato de litio 2.0 molar ) Total acetato
- Acetato cúprico 0.2 molar ) = 2.50 molar
- Acetato de alilo 1.33 molar )
- 5 Acido acético glacial 150 ccs.

La mezcla de productos contenía

- Acroleina  $1.3 \times 10^{-2}$  moles
- 10. Diacetato de alilideno  $5.9 \times 10^{-2}$  moles

EJEMPLO 7 - Durante 4 horas se hizo pasar oxígeno continuamente, a razón de 10 l/hora y a la presión atmosférica, al interior de una solución catalizadora a 90°C y de la composición siguiente

- 15. Cloruro de paladio .05 molar )
- Cloruro de litio .1 molar ) Total cloruro = 0.2 molar
- Acetato de litio 2.0 molar )
- Acetato cúprico 0.2 molar ) Total acetato = 2.4 molar
- Alcohol alílico 4.0 molar
- 20. Acido acético glacial 200 ccs.

La mezcla de productos contenía 0,41 mol de acroleina.

Los Ejemplos restantes se llevaron a cabo no-regenerativamente, o sea sin introducir oxígeno en la solución de reacción y, en el caso de los Ejemplos 25. 8 a 10, sin hallarse presente ninguna sal de cobre o hierro. La omisión del oxígeno y del sistema redox,



era sencillamente por conveniencia experimental y los Ejemplos sirven además para aclarar en mayor grado de qué modo el proceso de este invento puede llevarse a ca-

bo. Sin embargo, como resultado, en los Ejemplos 11 y 12 la sal cúprica no se regeneró, mientras que en los Ejemplos 8 a 10, se precipitó la sal de paladio.

EJEMPLO 8 - Se preparó la solución de reacción siguiente

	Acetato de paladio	.002 moles
	Acido acético glacial	40 cc.
10.	Agua	5 cc.
	Alcohol alílico	5 cc.

El paladio metálico se precipitó rápidamente al mezclarse los respectivos. La solución de reacción se conservó en un recipiente abierto, a 80°C, durante 15. 30 minutos, después de los cuales contenía 0,005 moles de acroleína. Dado que la cantidad de acroleína formada era superior a un equivalente molecular de la sal de paladio consumida, evidentemente parte de la acroleína se había formado por desdoblamiento de el alcohol alílico en una reacción que como se sabe las sales de paladio catalizan. 20.

EJEMPLO 9 - Se mezclaron los reactivos siguientes:

	Cloruro de paladio	.002 moles	} Total cloruro = .006 moles (alrededor molar)
	Cloruro de litio	.002 moles	
25.	Agua	5 cc	
	Acido acético glacial	50 cc	
	Alcohol alílico	5 cc	

-3709338



Los reactivos se mezclaron a 80°C e inmediatamente se precipitó paladio metálico. Al cabo de media hora, en un recipiente abierto, la solución contenía  $8 \times 10^{-4}$  moles de acroleína.

5. EJEMPLO 10 - Al repetir el Ejemplo 9 utilizando 5 cc de alcohol metálico en lugar del alcohol alílico, la solución al cabo de 30 minutos contenía 0,001 moles de metacroleína.

10. EJEMPLO 11 - La temperatura de la solución de reacción era de 90°C, y la reacción duró 30 minutos. La solución estaba constituida por 200 cc de ácido acético glacial y contenía los compuestos siguientes a las concentraciones indicadas:

15.	Cloruro de paladio	.015 molar)	} Total cloruro = .076 molar
	Cloruro de litio	.046 molar)	
	Acetato de litio	.76 molar)	} Total acetato = 1.092 molar
	Acetato cúprico	.166 molar)	
	Acetato de alilo	.836 molar	

20. La mezcla de productos contenía  $1 \times 10^{-2}$  moles de diacetato de alilideno, junto con algo de 1,3-diacetoxi propileno que se cree que se había formado por isomerización del diacetato de alilideno.

25. EJEMPLO 12 - Se repitió el Ejemplo 11, excepto que los 200 cc de ácido acético glacial se substituyeron por una mezcla de 180 cc de ácido acético glacial y 20 cc de agua, y el tiempo de reacción se disminuyó a 20 minutos.



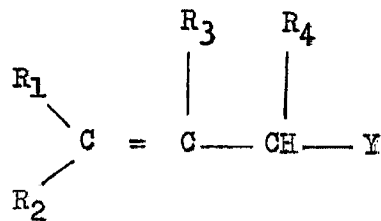
La mezcla de productos contenía  $9 \times 10^{-3}$  moles de ácido acrílico.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. 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. También se hace constar que el invento
10. corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 13 de febrero de 1964, nº 6093/64, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para la obtención de aldehidos insaturados, ketonas insaturadas, ácidos insaturados, y esterés de alcoholes insaturados, con ácidos carboxílicos; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Procedimiento para la obtención de - aldehidos insaturados, ketonas insaturadas, ácidos insaturados y esterés de alcoholes insaturados, con ácidos carboxílicos, que comprende el poner en contacto
25. un compuesto insaturado de la fórmula general

3 09338

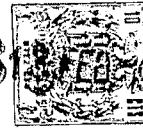
- 19 -



- en la que cada una de las  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado que no contenga más de 8 átomos de carbono, o dos cualesquiera de las  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  se combinan en forma de grupo alquilo divalente saturado, e  $Y$  es un grupo aciloxi, ariloxi o hidroxilo, un átomo de cloro ó de bromo, con una sal de paladio, en presencia de un ácido alifático carboxílico que contenga entre 2 y 10 átomos de carbono, oxígeno molecular y una sal de cobre o de hierro, bién en condiciones anhidras o en presencia de una cantidad de agua no superior al 20% sobre la base del peso total del agua más el ácido alifático carboxílico; cualesquiera iones haluro presentes son iones cloro o bromo, en concentraciones no superiores a 0,35 molar.

- 2.- Procedimiento según reivindicación 1, en el que el número total de átomos de carbono en los grupos  $R_1$  a  $R_4$ , no excede de 16.
- 3.- Procedimiento según reivindicación 2, en el que cada uno de los grupos  $R_1$  a  $R_4$ , es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que  $Y$  representa un grupo acetoxi, propionoxi, butiroxi ó benzoxi.



5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto insaturado es acetato de alilo, acetato de metalilo o acetato de crotilo, o el alcohol o cloruro correspondiente a uno de estos esteres.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la sal de paladio es acetato, cloruro o bromuro de paladio.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de la sal de paladio está comprendida entre  $5 \times 10^{-4}$  y 0,5 molar.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido alifático carboxílico es ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico normal o iso-butírico.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la sal de cobre es cloruro cúprico o la sal de cobre del ácido alifático carboxílico elegido.

10.- Procedimiento según reivindicación 9, en el que la sal de cobre es acetato cúprico.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la concentración de la sal de cobre o de hierro es del orden de 0,05 a 0,5 molar.

12.- Procedimiento según cualquiera de



- las reivindicaciones 1 a 11, que se aplica en presencia de iones carboxilato que contengan entre 2 y 10 átomos de carbono, iones que son adicionales a cualesquiera debidos a la auto-ionización del ácido alifático carboxílico presente.
5. 13.- Procedimiento según reivindicación 12, en el que los iones carboxilato se proporcionan incorporando a la mezcla de reacción un carboxilato ionizable.
10. 14.- Procedimiento según reivindicación 13, en el que el carboxilato ionizable es un carboxilato de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo.
15. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la concentración de los iones carboxilato, es del orden de 0,2 molar a 4 molar.
20. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que se aplica a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 200 atmósferas.
- 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que se aplica en presencia del cloruro o bromuro de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo.
25. 18.- Procedimiento según reivindicación 17, que se aplica en presencia de cloruro de litio y acetato de litio, y en el que la concentración de ión



cloruro no excede de 0,2 molar.

5. 19.- Procedimiento según reivindicación 17, que se aplica en presencia de cloruro potásico y de acetato potásico, y en el que la concentración de ión cloruro no excede de 0,25 molar.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, que se aplica en presencia de una cantidad de agua no superior al 10% sobre la base del peso total de agua mas ácido alifático carboxílico.

10. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que se aplica a una temperatura del orden de 50° a 150°C.

15. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que el producto de reacción es un aldehído insaturado que luego se oxida al estado del ácido correspondiente.

20. 23.- Procedimiento para la obtención de aldehídos insaturados, ketonas insaturadas, ácidos insaturados y ésteres de alcoholes insaturados, con ácidos carboxílicos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 FEB 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEVEDO Y MODIN