



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. H. 18941/19285/
19422.

33A858

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la oxidación de
compuestos orgánicos insaturados"

=.=.=.=.=.=.=.=

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

=.=.=.=.=.=.=.=

El presente invento se refiere a la oxidación
de compuestos orgánicos insaturados.

En las siguientes memorias de patentes británi
cas hemos descrito procedimientos para la oxidación de

5. compuestos orgánicos insaturados empleando compuestos de



23

paladio como catalizadores. En dichos procedimientos es preferible disponer de un sistema de reducción-oxidación como puede ser una sal de cobre y oxígeno molecular.

5. De esta forma, en la memoria de la patente británica Nº 964.001 describimos y reivindicamos la producción de ésteres carboxílicos de alcoholes insaturados poniendo en contacto una alfa-olefina con una sal de paladio, bien en condiciones sensiblemente anhidras o en presencia de una pequeña cantidad de agua y en presencia de un ácido carboxílico, iones de carboxilato, un sistema de reducción-oxidación y oxígeno molecular.

10. En la memoria de la patente británica Nº 6092/64 describimos y reivindicamos un procedimiento en el que se produce acetato de alilo poniendo en contacto propileno con una sal de paladio en presencia de ácido acético, el acetato de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo o de cobre y oxígeno molecular y una sal de cobre, bien en condiciones anhidras o en presencia de una cantidad de agua que no exceda de un 20% basado en el peso total del ácido acético y el agua, y en ausencia de iones de haluro en concentraciones superiores a 0,2 moles, siendo la concentración del acetato al menos de 0,2 moles.

15. En la solicitud de patente británica Nº 6093/64 describimos y reivindicamos un procedimiento por el que ciertos compuestos insaturados se oxidan en presencia de una sal de paladio, un ácido carboxílico alifático que contiene de 2 a 10 átomos de carbono y una sal de

20.
25.
30.



23 DI

- cobre o hierro (un sistema de reducción-oxidación). Puede haber presente hasta un 20% de agua e iones de cloruro o bromuro. El acetato de alilo y alcohol alílico se ponen como ejemplos de materiales apropiados de partida en cuyo caso los productos oxidados comprenden acroleína, ácido acrílico y diacetato de alilideno.
- 5.

- En la memoria de la patente británica Nº 987.278 describimos y reivindicamos un procedimiento para la producción de ésteres que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto que tiene la estructura $R.CH = CH.CH(R^1)X$ en la que R es hidrógeno o alquilo, R^1 es hidrógeno o alquilo y X es cloruro o aciloxi, a una temperatura no superior a $200^{\circ}C$ con una solución que contiene un ácido carboxílico, una sal paladiosa, una sal cúprica, un haluro metálico que no sea fluoruro y menos del 25% en peso de agua. Cuando $R.CH = CH.CH(R^1)X$ es acetato alílico, se pueden producir ésteres de acetato de glicerol.
- 10.
- 15.

- En la memoria de la patente británica nº 1.027.396 describimos y reivindicamos un procedimiento que comprende la operación de poner en contacto un hidrocarburo olefínico a una presión parcial de 10 atmósferas como máximo con una solución que contiene un ácido carboxílico, un carboxilato ionizado y sal paladiosa, para producir un producto que contiene éster correspondiente al ácido empleado con un contenido total de monoésteres y di-ésteres de glicoles de al menos un 30 por ciento molar basado en la cantidad total de compuestos orgánicos producidos, llevándose a cabo la reacción en
- 20.
- 25.
- 30.



- presencia de un sistema de reducción-oxidación, oxígeno molecular, menos del 15% en peso de agua y un haluro de metal alcalino de modo que, suponiendo una ionización completa, la proporción de haluro a ión-gramo paladioso es superior a 6:1 y la proporción de haluro a ión-gramo de carboxilato es de al menos 6:10.
- 5.
- En la memoria de la patente británica Nº 993.066 describimos y reivindicamos un procedimiento para la producción de ésteres metálicos de ácidos carboxílicos que comprende la operación de poner en contacto isobuteno con una sal de paladio y carboxilato que se ioniza en las condiciones de la reacción en un ácido carboxílico que se mantiene a una temperatura superior a 100°C y de 200°C como máximo.
- 10.
- En la memoria de la patente británica Nº 40420/63 describimos y reivindicamos un procedimiento para la producción de éteres de alquilo-alquenilo que comprende la operación de poner en contacto una olefina terminal con una solución sustancialmente anhidra de un compuesto de paladio, conteniendo dicha solución un alcohol, y separando el éter de la zona de reacción inmediatamente después de su formación.
- 15.
- Hemos descubierto ahora que los procedimientos por los que se oxida un compuesto orgánico insaturado empleando un catalizador de paladio se llevan a cabo ventajosamente en presencia de una oxima o en una solución a la que se ha añadido un compuesto de nitrato, nitrato, nitrosilo, nitro o nitroso.
- 20.
- Así, según una primera forma de realización del presente invento, un procedimiento para la oxidación de
- 25.
- 30.



compuestos orgánicos insaturados comprende el poner en contacto un compuesto insaturado con un compuesto nucleofílico HA en presencia de una sal o compuesto de coordinación de paladio y una oxima.

5. En el compuesto nucleofílico HA, H es hidrógeno y A un elemento o grupo nucleofílico. Los compuestos nucleofílicos útiles son el agua, alcoholes alifáticos y aromáticos, v.g., metanol, isobutanol, alcohol laurílico y alcohol bencílico y fenoles. Así, cuando
10. el compuesto insaturado es una α -olefina y agua es el compuesto nucleofílico, se forman aldehidos o cetonas, v.g., el etileno da acetaldehido y el propileno acetona. Si el compuesto insaturado es etileno y el compuesto nucleofílico es un alcohol, se obtienen éteres de vinilo y acetales, v.g., el metanol y etileno dan éter de metilvinilo y acetal de dimetilo mediante el procedimiento del presente invento. Los compuestos nucleofílicos preferidos son los ácidos carboxílicos que cuando una α -olefina es el compuesto insaturado dan ésteres insaturados, v.g., etileno y propileno y ácido acético dan acetato de vinilo y acetato alílico respectivamente.
- 15.
- 20.

25. Cuando se usa un ácido carboxílico en el procedimiento, es preferible que la concentración de agua del medio de la reacción sea inferior al 25% y que los iones de carboxilato estén presentes además de cualquier derivado de la autoionización del ácido carboxílico.

30. El compuesto orgánico insaturado puede ser un compuesto aromático u olefínico. Así, los compuestos del benceno pueden oxidarse por el procedimiento del presente invento y cuando el ácido acético, por ejemplo,



230

es el compuesto nucleofílico se obtienen acetato de fenilo y acetato de bencilo partiendo de benceno y tolueno respectivamente.

5. Es preferible llevar a la práctica esta forma del invento en presencia de un sistema de reducción-oxidación que reoxida la forma reducida de la sal o compuesto de coordinación de paladio. El sistema de reducción-oxidación puede en sí reoxidarse mediante el uso de oxígeno molecular en el proceso de elaboración.
- 10.

15. La oxidación de compuestos insaturados mediante sales de paladio según se ilustra por los procedimientos descritos en las memorias mencionadas depende a menudo de la presencia de iones de haluro para su buen éxito. No obstante, la desventaja del empleo de iones de haluro es su efecto corrosivo sobre los metales ferrosos, especialmente sobre el acero inoxidable y la producción de subproductos orgánicos clorados. Una de las ventajas del empleo de una oxima es que la concentración de iones de haluro puede reducirse u omitirse los iones de haluro en su totalidad sin perderse las ventajas que se obtienen con los iones de haluro como es la gran velocidad de reacción.
- 20.

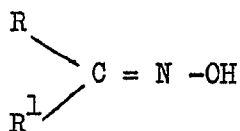
25. Los procedimientos en los que se emplea una pequeña concentración de haluro son particularmente importantes para el tipo de procedimiento descrito en las memorias de patente británicas Nos. 964.001, 6092/64 y 6093/64 y especialmente aquellos en los que se hace reaccionar una alfa-olefina como es el etileno o propileno
30. con un ácido carboxílico tal como el ácido acético, o



230

acetato alílico o alcohol alílico se convierte a acroleína. Por una baja concentración de haluro queremos decir concentraciones de ión de haluro inferiores a 0,05 iones-gramo por litro de solución.

5. La oxima empleada en el procedimiento tiene la estructura



10. en la que R y R¹ son grupos orgánicos o inorgánicos o de hidrógeno. Los grupos orgánicos preferidos son los grupos de hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que pueden ser grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, arilo, alcarilo, aralquilo o heterocíclicos.
15. R y R¹ pueden ser iguales o diferentes o pueden formar parte de una estructura cíclica como en la oxima de ciclohexanona. R y R¹ pueden ser también sustituidas por grupos no hidrocarburos como son los hidroxilo. De preferencia R y R¹ son grupos alquilo o arilo o hidrógeno.
20. Así, R y R¹ pueden ser grupos alquilo que contengan hasta 14 átomos de carbono, particularmente hasta 6 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilpropilo, n-butilo e iso-butilo. Las oximas particularmente preferidas son la formaldoxima, acetoxima y acetaldoxima.
25. También se pueden usar la oxima de acetofenona y la oxima de benzofenona. También se pueden usar dioximas, v.g., en las que R y R¹ de la fórmula anterior se sustituyen por un grupo de oxima, v.g., la dioxima de adipaldehído, aunque es preferible que los dos grupos de oxima
30. estén separados por 3 átomos de carbono por lo menos. La



- oxima puede añadirse como tal o puede formarse in situ, v.g., añadiendo hidroxilamina o una solución que contenga un aldehído o cetona. De preferencia la concentración de la oxima es del orden de 0,0001 a 1,0 moles, particularmente del orden de 0,001 a 0,1 moles.
- 5.

- Según una segunda modalidad del invento, un procedimiento para la oxidación de compuestos insaturados comprende la operación de poner en contacto un compuesto olefínico y oxígeno molecular con una solución que comprende una sal paladiosa, un ácido carboxílico, iones de carboxilato además de los provistos por la autoionización del ácido carboxílico, un sistema de reducción-oxidación, hasta un 20% en peso de agua y, como máximo, 0,05 iones gramo de iones de haluro por litro de solución, a cuya solución se ha añadido un compuesto de nitrato, nitrito, nitrosilo, nitro- o nitroso-. Cuando el hidrocarburo olefínico es propileno, es preferible con mucho que la concentración de haluro sea como máximo de 0,03 iones-gramo por litro de solución.
- 10.
- 15.
- 20.

- El nitrato o nitrito puede ser orgánico o inorgánico y comprender ácidos nítrico o nitroso, que se pueden añadir como tales o como anhídrido gaseoso, v.g, óxido nítrico o dióxido de nitrógeno. El nitrato o nitrito pueden añadirse a la solución como un nitrato o nitrito de uno de los otros componentes inorgánicos, por ejemplo como nitrato paladioso o nitrito paladioso o una sal paladiosa compleja como es el diaminodinitropaladio o en la que el sistema de reducción-oxidación es una sal inorgánica, como un nitrato o nitrito
- 25.
- 30.



- inorgánico, por ejemplo nitrato férrico o nitrato cúprico. Se pueden usar otros nitratos y nitritos inorgánicos, como son los nitratos y nitritos de metal alcalino, particularmente nitratos de litio, sodio y potasio; nitratos o nitritos de metal alcalinotérreo, particularmente nitratos de magnesio, calcio y bario; nitratos o nitritos de los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, por ejemplo nitratos de cobalto, níquel, rutenio, platino y rodio. También se pueden usar nitratos y nitritos de manganeso, plata y oro. Los ésteres de ácido nitroso y nítrico que se pueden usar en el procedimiento presente comprenden nitratos y nitritos de alquilo como son el nitrito de etilo y nitrato de propilo. Ambos compuestos nitro- y nitroso-alifático y aromático pueden añadirse en el procedimiento, por ejemplo nitroparafinas tales como el nitrometano y nitropropano, nitro-olefinas, particularmente las nitro-olefinas correspondientes a una olefina empleada en el proceso de elaboración, v.g., un nitropropileno, cuando el hidrocarburo olefínico usado es propileno. Los compuestos nitro- y nitroso-aromáticos apropiados comprenden el nitrobenceno y nitrosobenceno. También pueden usarse oximas que puedan considerarse como nitroso-derivados. Los productos de la reacción de olefinas, v.g., etileno y propileno, con óxidos de nitrógeno como son el dióxido de nitrógeno son compuestos nitro-particularmente apropiados, comprendiendo dichos productos las mezclas de compuestos dinitro-, nitro-olefinas, nitrositos y nitrosatos y nitro-oximas y óxidos de furazano (el producto de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



isomerización y deshidratación de nitro-oximas).

- Ciertos nitrosilos, v.g., complejos de metales como el paladio y cobre que contienen grupos nitroso- pueden emplearse convenientemente como fuente de una parte por lo menos de dos de los reactivos del procedimiento. Por ejemplo, se pueden usar complejos de la fórmula NOCuCl_2 y $\text{Pd}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ en el supuesto que las iones de halógeno introducidos no excedan de la concentración máxima estipulada. En general, los aditivos preferidos del procedimiento son el ácido nítrico o un nitrato de metal alcalino, particularmente nitrato de litio.

- Se puede añadir un solo compuesto de nitrato, nitrito, nitrosilo, nitro- o nitroso-, o bien dos o más de dichos compuestos. La adición puede ser continua pero es preferible que se haga por tandas aun en una reacción continua puesto que existe la tendencia inicial de disminuir la velocidad cuando se añade el compuesto de nitrógeno que, no obstante, aumenta pronto de nuevo. El compuesto o compuestos pueden añadirse ventajosamente en una cantidad tal que de lugar a un aumento de hasta 1,0 átomo gramo de nitrógeno por litro de solución, preferiblemente 0,05 a 0,5 átomos-gramo de nitrógeno por litro de solución y mejor aún de 0,05 a 0,3 átomos-gramo por litro.

- En general, cuando se usa el sistema catalizador del procedimiento presente la velocidad inicial de la reacción tiende a ser baja, pero aumenta al cabo de 3 a 12 horas. Esta velocidad más alta puede mantenerse entonces durante un largo periodo duran-



te el cual la velocidad inicial es baja, puede reducirse empleando una concentración inicial elevada de sal paladiosa. v.g., una concentración de 0,01 mol por lo menos. Un catalizador que ya haya sido usado una vez mantiene su elevada actividad en reacciones ulteriores, aún cuando se use un compuesto olefínico diferente.

En ambas modalidades descritas anteriormente es preferible que la concentración de ión de haluro sea inferior a 0,01 iones-gramo por litro de solución. En particular, para reducir el efecto corrosivo a un mínimo, es preferible trabajar con concentraciones de ión de haluro de 0,0003 iones-gramo, como máximo, por litro de solución o, siempre que sea posible, en ausencia de haluro. Los iones de cloruro y bromuro son los iones de haluro que se encuentran normalmente en los procesos de elaboración tales como los descritos en las memorias de las patentes británicas Nos 964.001, 6092/64 y 6093/64 y son los iones de cloruro los que resultan particularmente deletéreos.

Un sistema de reducción-oxidación usado en el procedimiento del presente invento puede ser orgánico o inorgánico por naturaleza. Por ejemplo, si se prefiere usar un sistema orgánico de reducción-oxidación, son apropiadas la para-benzoquinona, duroquinona y 2-etil-antraquinona. Si, por el contrario, se prefiere usar un sistema de reducción-oxidación inorgánico, son particularmente apropiadas las sales de cobre. Por ejemplo, se pueden utilizar cloruro de cobre o nitrato de cobre, o carboxilatos de cobre, v.g.,



- acetato de cobre. Así, en la producción de un acetato insaturado o de acroleína a partir de acetato de alilo o alcohol alílico, se puede usar como sistema de reducción-oxidación acetato de cobre. Otros sistemas de reducción-oxidación inorgánicos tales como las sales férricas, por ejemplo cloruro férrico, pueden usarse también. También se puede emplear sistemas de reducción-oxidación orgánicos e inorgánicos a la vez; por ejemplo se pueden usar una de las quinonas citadas anteriormente y una sal de cobre, conjuntamente. Como otra posibilidad más, se pueden usar juntos dos sistemas de reducción-oxidación orgánico e inorgánico, por ejemplo una sal de cobre y una sal férrica. En particular, el empleo de otros sistemas de reducción-oxidación inorgánicos junto con un sistema de reducción-oxidación, como se describe en nuestra solicitud pendiente N° 12571/66, resulta particularmente aplicable, por ejemplo: una sal de cobalto y una sal de cobre. El sistema de reducción-oxidación se usa preferiblemente en una concentración de por lo menos 0,01 y preferiblemente de por lo menos 0,1 moles., v.g., 0,1 a 0,5 moles.
5. sistemas de reducción-oxidación inorgánicos tales como las sales férricas, por ejemplo cloruro férrico, pueden usarse también. También se puede emplear sistemas de reducción-oxidación orgánicos e inorgánicos a la vez; por ejemplo se pueden usar una de
 10. las quinonas citadas anteriormente y una sal de cobre, conjuntamente. Como otra posibilidad más, se pueden usar juntos dos sistemas de reducción-oxidación orgánico e inorgánico, por ejemplo una sal de cobre y una sal férrica. En particular, el empleo
 15. de otros sistemas de reducción-oxidación inorgánicos junto con un sistema de reducción-oxidación, como se describe en nuestra solicitud pendiente N° 12571/66, resulta particularmente aplicable, por ejemplo: una sal de cobalto y una sal de cobre. El sistema de reducción-oxidación se usa preferiblemente en una concentración de por lo menos 0,01 y preferiblemente de por lo menos 0,1 moles., v.g., 0,1 a 0,5 moles.
 - 20.

- La presencia de oxígeno molecular sirve para reoxidar la forma reducida del sistema de reducción-oxidación. La reoxidación puede realizarse in situ o en una etapa separada en un procedimiento a dos etapas. La presión del oxígeno puede ser de hasta 10 atmósferas y, preferiblemente, de más de 0,1 atmosferas. También es preferible, cuando se usa un compuesto insaturado gaseoso y se introduce este com-
- 25.
 - 30.



5. puesto en el medio de la reacción mezclado con oxígeno, que la concentración de oxígeno sea inferior a la que hiciera a la mezcla inflamable. Así, cuando el compuesto insaturado es etileno, esta concentración es de un 3 a un 7% en volumen. Para compuestos gaseosos insaturados tales como etileno y propileno la velocidad de introducción de dicha mezcla gaseosa en la solución puede ser convenientemente de 100 a 3000 litros por litro de solución por hora, preferiblemente de unos 1600 litros por litro de solución por hora.

10. Un ácido carboxílico empleado en el proceso de elaboración puede ser un ácido alifático o aromático mono- o dicarboxílico aunque es preferible no usar ácidos dicarboxílicos que se hagan fuertemente-complejos con iones metálicos. Son ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos útiles en el procedimiento aquellos que contienen hasta 20 átomos de carbono, particularmente hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido acético, ácido propiónico y ácido n-hexanoico. El ácido adípico es un ácido dicarboxílico alifático apropiado y los ácidos benzoico y ftálico, especialmente ácido tereftálico son ácidos mono- y dicarboxílicos aromáticos apropiados, respectivamente.

15. Los iones de carboxilato adicionales a cualquiera de los derivados de la autoionización del ácido carboxílico pueden derivarse de cualquier ácido carboxílico, como por ejemplo de un ácido mono- y dicarboxílico alifático o aromático. Preferiblemente se derivan de uno de los ácidos mencionados en el párra-
- 20.
- 25.
- 30.



fo anterior y es aún mejor que sean iguales que el ácido carboxílico empleado. La concentración preferida de iones de carboxilato es generalmente del orden de 0,5 a 4 moles, aunque en el procedimiento descrito en la memoria de la patentes británicas Nos 987.278 y 1.027.396 se pueden usar concentraciones más bajas de iones de carboxilato. v.g., de 0,5 a 1,0 moles. Los iones de carboxilato pueden introducirse en el sistema en forma de un carboxilato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, siendo particularmente apropiados los carboxilatos de litio y sodio; o bien pueden formarse in situ por la reacción de un carbonato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo con el ácido carboxílico.

5. Cuando se usa un ácido carboxílico en el proceso de elaboración, es preferible que la concentración de agua en el medio de la reacción sea inferior al 10% en peso o aún menor., v.g., menos del 5% en peso. No obstante, el procedimiento puede realizarse satisfactoriamente cuando la concentración de agua se halla comprendida dentro de los límites del 5 al 15% en peso.

10. La sal apropiada o compuesto de coordinación del paladio empleada en el procedimiento es una sal paladiosa, v.g., un haluro paladioso tal como el cloruro o bromuro paladiosos. Se prefieren los carboxilatos paladiosos v.g., acetato paladioso, particularmente para emplearse con un ácido carboxílico cuando el carboxilato paladioso puede corresponder al ácido carboxílico o iones de carboxilato empleados. Otras sa-

15.
20.
25.
30.



- Les paladiosas que pueden usarse comprenden el cloro-
paladito de litio y el nitrato paladioso. Los compues-
tos de coordinación del paladio que se pueden usar
en el procedimiento comprenden diclorobis (benzonitri-
lo) paládico(II). La sal de paladio puede formarse
también in situ usando paladio metálico. La concentra-
ción de la sal o compuesto de coordinación de paladio
es preferible que no sobrepase de 0,1 moles, mejor
aún si se halla comprendida entre los límites de 10^{-5}
a 10^{-2} moles.

- Los compuestos olefínicos particularmente
útiles en el procedimiento presente son las alfa-ole-
finas (v.g., olefinas que contengan el grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$).
La alfa-olefina puede ser una alfa-olefina alifática
que contenga hasta 20 átomos de carbono o más, v.g.,
alfa-olefinas de parafina piezopirrolizados de una
fracción con 14 átomos de carbono, o una alfa-olefina
sustituida con arilo, v.g., estireno. Es preferible
que la alfa-olefina alifática contenga como máximo 12
átomos de carbono. v.g, n-hexeno-1, n-octeno-1, o
3:5:5-trimetil hexeno-1; mejor aún 4 átomos de carbo-
no como máximo v.g., etileno, propileno, n-buteno-1 o
isobuteno. También se pueden usar olefinas no termi-
nales que contengan de 4 á 8 átomos de carbono o más,
como es el n-octeno-2, así como las di-olefinas tales
como el butadieno y butadienos sustituidos como, por
ejemplo, piperileno. Otros compuestos olefínicos im-
portantes comprenden los ácidos olefínicos, alcoholes
y ésteres; por ejemplo acetato alílico que, mediante
la elección de las condiciones de la reacción según



se describe en las memorias de las patentes británicas Nos. 987.278 y 1.027.396 pueden oxidarse a ésteres de gliceril o a acroleinas, respectivamente, mediante el presente procedimiento.

5. Cuando se usa un ácido carboxílico, el procedimiento puede realizarse usando un exceso de ácido carboxílico como disolvente, o un disolvente polar orgánico adicional. Los disolventes apropiados comprenden amidas tales como la acetamida y benzamida;
10. amidas sustituidas tales como la N,N-dimetil formamida N-metil acetamida y N,N-dimetil acetamida; nitrilos tales como el acetonitrilo y benzonitrilo; sulfóxidos tales como los sulfóxidos tales como los sulfóxidos de dialquilo, especialmente sulfóxido de dimetilo; y sulfonas tales como el sulfolano y los sulfolanos sustituidos. También se pueden usar los
15. compuestos nitro aromáticos y alifáticos que son disolventes conocidos v.g., nitrobenceno o las nitroparafinas. También se puede usar un éster correspondiente en el radical ácido al éster que se produce (por ejemplo: cuando se produce un acetato insaturado, se puede usar como disolvente un éster de acetato como es el 1,1-diacetoxietano o 1,2-diacetoxietano). El
20. disolvente puede formar convenientemente del 5 al 95% en peso del medio de la reacción.
- 25.

- La concentración del compuesto olefínico en la solución es, preferiblemente, hasta 5 moles. Cuando el compuesto olefínico es gaseoso, por ejemplo etileno, esta concentración puede conseguirse mediante el uso de presiones parciales de los compuestos
- 30.



olefínicos de hasta 200 atmósferas, aunque son preferibles las presiones comprendidas entre 2 y 60 atmósferas.

5. El procedimiento del presente invento puede llevarse ventajosamente a cabo dentro de unos límites de temperatura de 50°C a 200°C , preferiblemente de 100° a 130°C .

10. En una forma preferida del invento, se introduce una olefina gaseosa, por ejemplo etileno o propileno, mezclada con oxígeno molecular, en una solución de acetato paladioso, un acetato de metal alcalino, acetato de cobre, acetato de cobre y formaldoxima o acetoxima en ácido acético. La presión es del orden de 5 a 100 atmósferas y la temperatura se halla comprendida entre 100° y 130°C . La concentración de ión de haluro de la solución es menor de 0,05 iones-gramo por litro de solución y la concentración de agua del 5 al 15% del peso de la solución. Los productos de éster insaturado de la reacción, por ejemplo acetato de vinilo o de alílo, se sacan en el chorro de gas de salida.

25. En otra forma del invento se introduce una olefina gaseosa, por ejemplo etileno o propileno, mezclada con oxígeno molecular, en una solución de acetato paladioso, un acetato de metal alcalino, acetato de cobre y un nitrato de metal alcalino en ácido acético. La presión es del orden de 5 a 100 atmósferas y la temperatura se halla comprendida entre 100° y 130°C . La concentración de ión de haluro de la solución es menor a 0,05 iones gramo por litro de solución y la con-

30.



2304

5. concentración de agua es menor al 5% del peso de la solución. Los productos del éster insaturado de la reacción se sacan en el chorro de gas de salida, como por ejemplo en el caso de un acetato de vinilo, o se separan mediante destilación del producto líquido, como por ejemplo en el caso de acetato de octenilo. Empleando estas condiciones, cuando el compuesto olefínico es etileno, se puede obtener una proporción de acetato de vinilo a acetaldehído de 10:1 o mayor.
10. Esta cantidad se puede comparar con la proporción de 2:1 cuando se consigue una velocidad de reacción equivalente mediante el uso de iones de cloruro.

15. En una forma adicional del invento, se usa un compuesto olefínico líquido, por ejemplo acetato o alcohol alílicos. En este caso, se introduce oxígeno solo o bien oxígeno mezclado con un gas inerte en la solución, siendo las demás condiciones preferiblemente iguales a las descritas en el penúltimo párrafo. El producto de la reacción, incluyendo la acroleína se separan por destilación fraccionada.
- 20.

Los productos del procedimiento son útiles como productos químicos intermedios y/o monómeros polimerizables.

25. A continuación se describe el invento de un modo adicional mediante los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

30. Se pasó de una forma continua una mezcla gaseosa de propileno a una presión parcial de 27,13 Kgs/cm² y oxígeno, a una velocidad de 1600 litros por hora en un recipiente que contenía ácido acético



5. (1000 mls) acetato paladioso, acetato de litio (2,0 moles), acetato de cobre (0,2 moles) y agua (2,5% peso volumen) al que se había añadido nitrato sódico. La temperatura era de 120°C y la concentración de ión de haluro, presente como impureza era de 0,0003 iones gramo por litro. La velocidad de formación de los productos se midió mediante cromatografía de gas/liquido.

10. En la tabla siguiente se exponen los resultados.

15.	Presión parcial del oxígeno Kgs/cm ²	Concentración de acetato paladioso	Nitrato sódico añadido para dar una concentración de nitrógeno de:	Velocidad de formación de los productos (Moles/litros/hora)		
				Acetato de alilo	Acetato de isopropenil	Acetato de isopropenil
	1,09	10 ⁻² molar	0.1 gram atoms por litro	0.4	0.07	0.03
	0.54	10 ⁻² "	0.1 "	0.2	0.02	0.02
20.	1.09	3x 10 ⁻³ "	0.1 "	0.3	0.02	0.02
	1.09	10 ⁻² "	0.3 "	0.1	0.01	0.01
	1.09	10 ⁻² "	0.05 "	0.2	0.03	0.01
	1.09	10 ⁻² "	0.15 "	0.5	0.07	0.03

25.

EJEMPLO 2

30. Las condiciones de reacción fueron las mismas que en el Ejemplo 1, usando etileno en lugar de propileno con una presión parcial de oxígeno de 1,12 Kgs/cm², una concentración de acetato paladioso de 5 x 10⁻³ moles, un contenido de agua del 2,8% peso/



volumen) y una concentración de haluro de 0,00045 iones9gramo por litro. La concentración de nitrógeno conseguida añadiendo nitrato de sodio fué de 0,15 átomos gramo por litro.

5. Se formó acetato de vinilo de una forma continua a una velocidad de 0,5 mol/litro/hora y acetaldehído a una velocidad de 0,05 mol/litro/hora. v.g, una proporción molar de 10:1

EJEMPLO 3 - 7

10. Se pasó de una forma continua una mezcla gaseosa de etileno (96%) y oxígeno (4%) a una presión total de 28,12 kgs/cm² y a una velocidad de 1600 litros por hora en un recipiente que contenía la mezcla de reacción indicada a continuación. La temperatura fué de 120°C, solo había iones de haluro como impurezas y la concentración de agua en estado estacionario de la mezcla de la reacción era del 2 al 3% en peso. Las velocidades de formación de los productos se midieron mediante cromatografía de gas/líquido y se ilustran para cada solución.
- 15.
- 20.

Ejemplo N°	3	4	5	6	7
25. Acido acético	1000 mls.	1000 mls.	1000 mls.	1000 mls	1000 mls
Acetato de cobre	0.4 moles	0.3 moles	0.4 moles	0.4 moles	0.1 moles
Acetato de cobalto	0.2 "	0.1 "	0.2 "	0.2 "	0.2 "
Acetato de litio	2.0 "	2.0 "	2.0 "	2.0 "	1.0 "
30. Nitrato de litio	0.2 "	0.0 "	0.2 "	0.5 "	0.2 "
Acetato paladioso	0.001 "	0.004 "	0.004 "	0.005 "	0.004"



Velocidades de formación del producto (moles/litro/hora)

Ejemplo Nº	3	4	5	6	7
5. Acetato de vinilo	0,18	0,25	1,0	0,9	0,8
Acetaldehido	<0,01	0,05	0,6	0,15	0,25
Proporción de acetato de vinilo a acetaldehido	>18:1	5:1	1,7:1	6:1	3,2:1

En el ejemplo 1, al cabo de tres horas, la proporción de los productos formados era superior a 18:1.

15. La comparación de los ejemplos 2 y 3 nos muestra que las soluciones a las que se ha añadido nitrato dan una mayor proporción de formación de producto que las soluciones a las que no se han añadido iones de nitrato.

20. El ejemplo 4 nos demuestra que las concentraciones más elevadas de nitrato dan excelentes proporciones de formación de producto y una buena distribución del producto.

25. El ejemplo 5 nos demuestra que aún a bajas concentraciones de acetato de cobre las proporciones de formación de producto son buenas todavía.

EJEMPLOS 8 a 10 - Oxidación de Propileno

30. Se pasó una mezcla gaseosa de propileno (96%) y oxígeno (4%) a una presión total de 28,12 kgs/cm² de una forma continua a una velocidad de 1600 litros por hora en un recipiente que contenía las mezclas de reacción



abajo indicadas. La temperatura fué de 120°C; solo había presentes iones de haluro como impurezas y la concentración de agua en estado estacionario de las mezclas de la reacción era del 2 - 3% en peso. Las velocidades de formación del producto se midieron mediante cromatografía de gas/líquido y se ilustran para cada solución.

5.

10.

15.

Ejemplo Nº	8	9	10
Acido acético	1000 mls.	1000 mls.	1000 mls.
Acetato de cobre	0,4 moles	0,1 moles	0,2 moles
Acetato de cobalto	0,2 "	0,2 "	0,0 "
Acetato de litio	2,0 "	2,0 "	2,0 "
Nitrato de litio	0,5 "	0,15 "	0,08 "
Acetato de paladioso	0,04 "	0.007 "	0,01 "

20.

Velocidad o proporción de formación de productos (moles/litro/hora)

25.

Ejemplo Nº	8	9	10
Acetato de alilo	0.24	0.18	0.22
Acetato de isopropenil	0.03	0.04	0.02
Acetona	0.04	0.06	0.06

EJEMPLO 11

30.

Se pasó una mezcla de propileno (96%) y oxígeno (4%) a una presión total de 28,12 kgs/cm² de una forma



continua a una velocidad de 1600 litros por hora en un recipiente que contenía:

	Acido acético	1000 mls
	Acetato de cobre	0,2 moles
5.	Acetato de cobalto	0,2 moles
	Acetato de litio	2,0 moles
	Nitrito de sodio	0,15 moles
	Acetato de paladio	0,005 molés

La temperatura era de 120°C, solo había presente iones de haluro como impurezas y la concentración de agua en estado estacionario de la mezcla de la reacción era del 2 al 3%. La velocidad de formación de los productos de la reacción se midió por cromatografía de gas/líquido.

15. Al cabo de tres horas la velocidad de formación de los productos del procedimiento era:

	Acetato de alilo	0,14 moles/litro/hora
	Acetato de isopropeni lo	0,01 "
20.	Acetona	0,01 "

EJEMPLO 12

Se repitió el Ejemplo 9 usando un medio de reacción que comprendía:

	Acido acético	1000 mls
25.	Acetato de cobre	0,2 molés
	Acetato de cobalto	0,2 molés
	Acetato de litio	2,6 moles
	Nitrato de litio	0,15 molés
	Acetato paladioso	0,018molés

30. Al cabo de 17 horas se añadió una mezcla

23 DIC.

que comprendía los productos siguientes en el medio de la reacción:

	Acetato paladioso	0,0004 moles
	Acetato de cobre	0,008 moles
5.	Nitrato de cobre	0,002 molés
	Acetato de cobalto	0,01 molés

Las velocidades de formación de producto al cabo de 17 a 20 horas fueron:

		<u>17 horas</u> (v.g. antes de la adición citada)	<u>20 horas</u>
10.	Acetato de alilo	0,38	0,72
	Acetato de isopropenilo	0,18	0,14
	Acetona	0,28	0,22

EJEMPLO 13

15.

La mezcla de la reacción era igual a la del Ejemplo 11 y al cabo de 5 horas se añadió 0,005 mol de diaminodinitritopaladio en ácido acético. La velocidad de formación de acetato de alilo aumentó de 0,033 a 0,037 moles/litro/hora.

20.

EJEMPLO 14

Se pasó de una forma continua una mezcla de gas de propileno (67%) y oxígeno (33%) a una velocidad de 20 litros por hora en un recipiente que contenía:

25.

	Acido acético	150 mls
	Acetato de cobre	0,26 molar✓
	Acetato de litio	2,0 molar✓
	Acetato de paladio	0,05 molar✓
30.	Para-dinitrobenceno	0,1 molar✓



5. La presión total era de 1 atmósfera compuesta de la presión parcial de oxígeno, propileno, ácido acético y productos de la reacción. Las presiones parciales del propileno y oxígeno eran de 0,5 y 0,25 atmósferas respectivamente. La temperatura era de 90°C.

La velocidad de formación de los productos se midió mediante cromatografía de gas/líquido. Al cabo de 400 minutos la velocidad de formación de los productos de la reacción era:

10.	Acetato de alilo	2,1 x 10 ⁻²	moles/litro/hora
	Acetona	0,4 x 10 ⁻²	"
	Acetato de isopropenilo	0,1 x 10 ⁻²	"

15. Estas cifras pueden compararse con las velocidades de reacción obtenidas cuando se realizó la misma reacción en ausencia de p-dinitrobenceno, a saber:

	Acetato de alilo	1,7 x 10 ⁻²	moles/litro/hora
	Acetona	0,6 x 10 ⁻²	"
	Acetato de isopropenilo	0,1 x 10 ⁻²	"

EJEMPLOS 15 a 18

20. En estos ejemplos se introdujo de una forma continua una mezcla de gas que contenía un 66,5% de ácido de propileno y un 33,5% de oxígeno, en la solución del catalizador que comprendía agua y ácido acético. La temperatura era de 90°C y la presión de 1 atmósfera. Los productos del procedimiento se sacaron en el chorro de gas de salida y se midieron cromatográficamente. En la tabla siguiente se exponen las condiciones de la reacción y los rendimientos de productos

25.

26 Bis

Ejemplos	Agua	Acido acético	Velocidad del gas	Solución del catalizador		Oxima	Tiempo de reacción en horas	Productos, moles/litro/hora		
				Acetato paládico	Acetato de Litio de cobre			Acetato de alilo	Acetona	Acetato de isopropenilo
15	1 ml.	99 mls.	ltrs/hr 45	.03 molar	2,0 molar	Aceto- xima ,03 molar	5	0,18	0,05	,02
16	20 mls.	80 mls.	45	.014 molar	2,0 molar	Formaldo- xima ,014 molar	2	0,05	0,12	,02
17	5 mls.	95 mls.	30	.015 molar	0,1 molar	Formaldo- xima ,011 molar	2	0,02	0,07	,01
18	5 mls.	95 mls.	30	.012 molar	-	Formaldo- xima ,023 molar	3	0,01	0,06	,01

Ejemplos	Agua	Acido acético	Velocidad del gas	Solución del cata	
				Acctato paladíoso	Acetat de lit
15	1 ml.	99 mls.	45	.03 molar	2,0 mo
16	20 mls.	80 mls.	45	.014 molar	2,0 mo
17	5 mls.	95 mls.	30	.015 molar	0,1 mo
18	5 mls.	95 mls.	30	.012 molar	-

26 Bis

Composición del catalizador			Oxima	Tiempo de reacción en horas	Productos, moles/litro/hora		
Concentración	Acetato de litio	Acetato de cobre			Acetato de alilo	Acetona	Acetato de isopropenilo
0,2 molar	2,0 molar	0,2 molar	Acetoxima ,03 molar	5	0,18	0,05	,02
0,2 molar	2,0 molar	0,2 molar	Formaldexima ,014 molar	2	0,05	0,12	,02
0,2 molar	0,1 molar	0,2 molar	Formaldexima ,011 molar	2	0,02	0,07	,01
0,2 molar	-	0,2 molar	Formaldexima ,023 molar	3	0,01	0,06	,01



Se verá que a medida que aumenta la concentración de agua en el Ejemplo 16, aumenta la concentración de acetona en los productos de la reacción.

EJEMPLOS 19 a 22

5. En estos ejemplos se introdujo de una forma continua una mezcla de gas que contenía un 96% de etileno y un 4% de oxígeno, en una solución catalizadora que comprendía 50 mls de agua y 950 mls de ácido acético, en la que se disolvieron:

- 10. 0,0005 mol/litro de acetato paladioso.
- 1,5 mol/litro de acetato de litio.
- 0,3 mol/litro de acetato de cobre.

La solución catalizadora contenía también una oxima como la descrita en la tabla siguiente, y se realizó una adición horaria de oxima y sal paladiosa a lo

15. largo de los experimentos. La temperatura era de 135°C, la presión de 28,12 kgs/cm² y la duración de la reacción de 24 horas. Los productos se calcularon cromatográficamente, exponiéndose los rendimientos en la tabla.

20.

Ejemplo	Oxima	Concentración de oxima (molar)	Velocidad de adición - moles/litro/por hora de		Productos Moles/litro/hora	
			Acetato paladioso	Oxima	Acetato de vinilo	Acetaldehído
19	Acetoxima	0,002	0,0002	0,0005	1,0	0,6
20	Acetoxima	0,004	0,0002	0,001	1,1	0,7
21	de acetaldoxima	0,0005	0,0002	0,0002	1,2	0,7
22	Formaldoxima	0,001	0,0002	0,0005	1,0	0,7



5. En todos los ejemplos anteriores la acetoxima es el óxido derivado de la acetona, formaldoxima es la oxima derivada del formaldehído y acetaldoxima es la oxima derivada del acetaldehído. La formaldoxima se añadió como monómero aunque podía haberse usado el trímico.

EJEMPLO 23

10. Se añadió alcohol alílico contenido en un chorro de gas de oxígeno, de una forma gradual, a la solución catalizadora siguiente durante un periodo de 5 horas:

Catalizador: Acetato paladioso	0,01 mol/litro
Acetoxima	0,05 "
Acetato de litio	2,0 "
Acetato de cobre	0,2 "
15. Acido acético	150 mls.
Temperatura	90°C
Velocidad del gas de oxígeno	45 litros por hora
Tiempo	5 horas
Alcohol alílico ENTRA	0,270 mol/litro/hora
20. Alcohol alílico SALE	0,006 "
Alcohol alílico consumido	0,264 "
Acroleina formada por oxidación	0,210 "
Acetato alílico formado por esterificación	0,010 "

EJEMPLO 24

25. Se admitió gradualmente alcohol alílico contenido en un chorro de aire a la siguiente solución catalítica durante un periodo de 7 horas:

30. Catalizador: Acetato paladioso	0,01 moles/litro
Acetoxima	0,05 "



	Acetato de litio	2,0 moles/litro
	Acetato de cobre	0,4 "
	Acetato de cobalto	0,2 "
	Acido acético	150 mls
5.	Temperatura	90°C
	Velocidad del aire	45 litros por hora
	Tiempo	7 horas
	Alcohol alílico ENTRA	0,150 mol/litro/hora
	Alcohol alílico SALE	0,006 "
10.	Alcohol alílico consumido	0,144 "
	Acroleina formada	0,129 "
	Acetato de alilo formado	0,014 "

EJEMPLO 25

15. Se admitió gradualmente acetato alílico contenido en un chorro de gas de oxígeno a la siguiente solución catalizadora durante un periodo de 8 horas:

	Catalizador: Acetato paladioso	0,05 mol/litro
	Acetoxima	0,1 "
	Acetato de litio	2,0 "
20.	Acetato de cobre	0,2 "
	Acido acético	115 mls
	Acetato alílico	30 mls
	Temperatura	90°C
	Velocidad del gas (oxígeno)	10 litros por hora
25.	Tiempo	8 horas
	Acetato alílico consumido	0,113 mol/litro/hora
	Diacetato de alilideno	0,033 "
	Acroleina	0,012 "
	Cis-1:3 diacetoxi propeno	0,009 "
30.	Trans-1:3 diacetoxi propeno	0,013 "



A medida que prosiguió el experimento se detuvo eventualmente la formación de 1:3 diacetoxi propeno y el rendimiento del producto alílico, v.g., acroleína más diacetato de alilideno, se elevó al 70%.

5.

EJEMPLO 26

Se pasó de una forma continua una mezcla de etileno (96%) y oxígeno (4%) a una presión total de 29,87 Kgs/cm² a una velocidad de 1500 litros por hora en un recipiente que contenía:

- | | | |
|-----|--------------------|---------------|
| 10. | Acido acético | 1000 mls |
| | Acetato de cobre | 0,2 mol/litro |
| | Acetato de cobalto | 0,1 " |
| | Acetato de litio | 1,0 " |
| | Nitrato de litio | 0,2 " |
| 15. | Acetato paladioso | 0,005 " |

La temperatura era de 120°C. Se añadió más acetato paladioso a una velocidad de 0,00012 moles/litro/hora y después de 80 horas se añadió 0,2 mol de nitrato de litio.

20.

El rendimiento medio de producto en 240 horas fue:

- | | |
|-------------------|--------------------|
| Acetato de Vinilo | 1,0 mol/litro/hora |
| Acetaldehido | 0,4 " |

EJEMPLO 27

25.

Se pasó de una forma continua una mezcla de propileno (96%) y oxígeno (4%) a una presión total de 28,12 Kgs/cm² y a una velocidad de 1600 litros por hora en un recipiente que contenía:

- | | | |
|-----|------------------|---------------|
| | Acido acético | 1000 mls |
| 30. | Acetato de cobre | 0,2 mol/litro |



23 DIC. 1958

Acetato de cobalto	0,05 mol/litro
Acetato de litio	2,0 "
Acetaldoxima	0,025 "
Acetato paladioso	0,01 "

5. La temperatura era de 130°C

La velocidad de formación de producto fué:

Acetato alílico	0,15 mol/litro/hora
Acetona	0,05 "
Acetato de isopropenilo	0,03 "

10. EJEMPLO 28

Se pasó oxígeno por una solución de octeno-1 (1,4 moles/litro) en ácido acético en la que se disolvió también:

15. Acetato paladioso	0,05 mol/litro
Acetoxima	0,05 "
Acetato cúprico	0,2 "
Acetato de litio	0,2 "

20. Se mantuvo la mezcla a 100°C durante 3 horas y entonces se extrajo el producto y se destiló a 65° - 75°C a 6 mm. Se obtuvieron 6 moles de acetato de octenilo por mol de paladio y el 80% del paladio permaneció en solución al final de la reacción.

25. En un experimento idéntico en el que se omitió la acetoxima, se produjeron solamente 2 moles de éster por mol de paladio y no quedó nada de paladio en solución al final del experimento.

- N O T A -

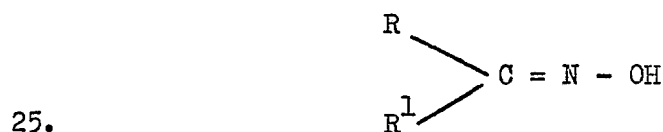
30. Describa suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones ante-



riormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patentes presentadas en Inglaterra, con los números 54840/65 de 24 de Diciembre de 1965, 19853/66 de 5 de mayo de 1966, y 28201/66 de 23 de junio de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS ORGANICOS INSATURADOS", caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- "Procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos insaturados, caracterizada porque comprende el poner en contacto el compuesto insaturado con un compuesto nucleofílico HA en presencia de una sal o compuesto de coordinación de paladio y una oxima.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la oxima tiene la fórmula:



en la que R y R¹, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilos o arilos o hidrogeno.

30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los grupos alquilos contienen hasta 14 átomos de carbono.



- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los grupos alquilos contienen hasta 6 átomos de carbono.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los grupos alquilos son metilo, etilo, propilo, n-butilo o isobutilo.
10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxima es formaldoxima, acetoxima, acetaldoxima, benzaldoxima, oxima de acetfenona u oxima de benzo-fenona.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa una dioxima.
15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de la oxima es de 0,0001 a 1,0 moles.
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la concentración de la oxima es de 0,001 a 1,0 moles.
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el compuesto HA es agua.
25. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el compuesto nucleofílico es un alcohol o un fenol.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el alcohol es metanol, isobutanol, alcohol laurílico o alcohol bencílico.
30. 13.- Procedimiento según cualquiera de



las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el compuesto nucleofílico es un ácido carboxílico.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el medio de la reacción con tiene iones de carboxilato adicionales a cualesquiera derivados de la autoionización del ácido carboxílico.

10. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y 11 a 14, caracterizado porque la concentración de agua del medio de la reacción es inferior al 25% en peso.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque hay presente un sistema de reducción-oxidación.

15. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque hay oxígeno molecular.

20. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de coordinación del paladio es diclorobis-(benzonitrilo) paladio II.

19.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de ión de haluro en la solución de reacción es inferior a 0,05 iones-gramo por litro.

25. 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto insaturado es un compuesto olefínico.

30. 21.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque comprende el poner en contacto un compuesto olefínico y oxígeno molecular con una so



5. solución que comprende una sal paládiosa, un ácido carboxílico, iones de carboxilato adicionales a cualesquiera proporcionados por la autoionización del ácido carboxílico, un sistema de reducción-oxidación, hasta un 20% en peso de agua y como máximo 0,05 iones-gramo de iones de haluro por litro de solución a cuya solución se ha añadido un compuesto nitrato, nitrito, nitrosilo, nitro- o nitroso-.

10. 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el nitrato o nitrito es un metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal del Grupo VIII, nitrato o nitrito de manganeso, plata u oro.

15. 23.-Procedimiento según las reivindicaciones 21 o 22, caracterizado porque el nitrato es ácido nítrico o nitrato de litio, sodio o potasio.

24.-Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el nitrato es ácido nitroso.

20. 25.-Procedimiento según las reivindicaciones 23 o 24, caracterizado porque el ácido nítrico o nitroso se añade en forma de su anhídrido.

26.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el nitrato o nitrito es un nitrato o nitrito de alquilo.

25. 27.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque el nitrato de alquilo o nitrato de propilo o nitrito de etilo.

28.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el compuesto nitro es nitroparafina, nitroolefina o nitrobenceno.

30. 29.- Procedimiento según la reivindicación



23 DIC. 1966

21, caracterizado porque el compuesto nitroso es nitrobenzeno.

5. 30.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el compuesto nitro- o nitroso- es el producto de la reacción de un óxido de nitrógeno con una olefina y comprende uno o más compuesto dinitro-, nitroolefinas, nitrositos, nitrosatos, nitrooximas y óxidos de furazano.

10. 31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque la olefina es etileno o propileno.

32.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el compuesto nitroso- es una oxima.

15. 33.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el nitrosilo es un complejo metálico que comprende paladio y/o cobre.

20. 34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 32, caracterizado porque el compuesto de nitrato, nitrito, nitrosil, nitro- o nitroso se añade en tal cantidad que de lugar a un aumento de hasta un átomo gramo de nitrógeno por litro de solución.

25. 35.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 33, caracterizado porque el compuesto de nitrato, nitrito, nitro- o nitroso se añade en tandas.

30. 36.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 34, caracterizado porque la concentración de ión de haluro es menor de 0,01 ión-gramo



por litro de solución.

37.- Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado porque la concentración de ión de haluro es menor de 0,0003 iones-gramo por litro de solución.

5. 38.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 37, caracterizado porque el sistema de reducción-oxidación es un sistema orgánico de reducción-oxidación.

10. 39.- Procedimiento según la reivindicación 38, caracterizado porque el sistema de reducción-oxidación es para-benzoquinona, duroquinona o 2-etilanttraquinona.

15. 40.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 37, caracterizado porque el sistema de reducción-oxidación es un sistema de reducción-oxidación inorgánico.

41.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque el sistema de reducción-oxidación es una sal de cobre o de hierro.

20. 42.- Procedimiento según la reivindicación 41, caracterizado porque la sal de cobre es un carboxilato de cobre, cloruro de cobre o nitrato de cobre.

25. 43.- Procedimiento según la reivindicación 42, caracterizado porque el carboxilato de cobre es acetato de cobre.

30. 44.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 41 a 43, caracterizado porque se usa un sistema de reducción-oxidación de cobre junto con otro sistema inorgánico de reducción-oxi-



dación.

- 45.- Procedimiento según la reivindicación 44, caracterizado porque el otro sistema inorgánico de reducción-oxidación es una sal de cobalto.
5. 46.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 38 a 45, caracterizado porque la concentración del sistema de reducción oxidación es al menos de 0,01 moles.
10. 47.- Procedimiento según la reivindicación 46, caracterizado porque el sistema de reducción oxidación es al menos de 0,1 moles.
15. 48.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 47, caracterizado porque la reoxidación de la forma reducida del sistema de reducción oxidación con oxígeno molecular se lleva a cabo in situ.
20. 49.- Procedimiento según la reivindicación 48, caracterizado porque la presión parcial del oxígeno es del orden de 0,1 a 10 atmósferas.
25. 50.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 49, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido alifático o armatíco mono- o dicarboxílico.
30. 51.- Procedimiento según la reivindicación 50, caracterizado porque el ácido monocarboxílico alifático contiene hasta 20 átomos de carbono.
- 52.- Procedimiento según la reivindicación 51, caracterizado porque el ácido monocarboxílico alifático es ácido acético o ácido propirónico.
- 53.- Procedimiento según la reivindicación 50,



caracterizado porque el ácido dicarboxílico aromático es un ácido ftálico.

5. 54.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13, a 53, caracterizado porque los iones de carboxilato adicionales a cualesquiera derivados de la autoionización del ácido carboxílico se derivan de un ácido mono-o dicarboxílico aromático o alifático.

10. 55.- Procedimiento según la reivindicación 54, caracterizado porque los iones de carboxilato corresponden al ácido carboxílico usado en el procedimiento.

15. 56.- Procedimiento según la reivindicación 54 o 55, caracterizado porque los iones de carboxilato se introducen en el proceso como un carboxilato de metal alcalino o metal alcalinotérreo.

20. 57.- Procedimiento según la reivindicación 56, caracterizado porque el metal alcalino es litio o sodio.

20. 58.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 54 o 57, caracterizado porque la concentración de iones de carboxilato es de 0,5 a 4 moles.

25. 59.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 58, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de agua en una concentración de menos del 10% en peso.

30. 60.- Procedimiento según la reivindicación 59, caracterizado porque la concentración de agua es inferior al 5% en peso.



23 DIC 1956

- 61.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la sal paladiosa es un haluro paladoso.
5. 62.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 60, caracterizado porque la sal paladiosa es un carboxilato paladoso.
- 63.- Procedimiento según la reivindicación 62, caracterizado porque el carboxilato paladoso es acetato paladoso.
10. 64.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de sal paladiosa es del orden de 10^{-5} a 0,1 moles.
15. 65.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 64, caracterizado porque se halla presente un disolvente polar orgánico.
20. 66.- Procedimiento según la reivindicación 65, caracterizado porque el disolvente polar es una amida, amida sustituida, un nitrilo, un sulfóxido, una sulfona, un compuesto nitro-aromático o alifático o un éster correspondiente en el radical ácido a un éster insaturado producido en el proceso de elaboración.
25. 67.- Procedimiento según la reivindicación 66, caracterizado porque el disolvente es 1,1- o 1,2-diacetoxi etano.
30. 68.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 65 a 67, caracterizado porque el disolvente forma del 5 al 95% en peso del medio de la reacción.
- 69.- Procedimiento según cualquiera de las



reivindicaciones 20 a 68, caracterizado porque el compuesto olefínico es una alfa-olefina, una olefina no terminal, una diolefina o diolefina sustituida o un ácido o éster olefínico.

5. 70.- Procedimiento según la reivindicación 69, caracterizado porque la alfa-olefina contiene hasta 20 átomos de carbono.

10. 71.- Procedimiento según la reivindicación 70, caracterizado porque la alfa-olefina es n-hexano-1, n-octeno-1, 3,5,5-trimetilhexeno-1, n-buteno-1, o isobuteno.

72.- Procedimiento según la reivindicación 70, caracterizado porque la alfa-olefina es etileno o propileno.

15. 73.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 72, caracterizado porque la concentración del compuesto olefínico en la solución es de 5 moles.

20. 74.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 73, caracterizado porque el compuesto olefínico es gaseoso y tiene una presión parcial de hasta 200 atmósferas.

25. 75.- Procedimiento según la reivindicación 74, caracterizado porque la presión parcial es del orden de 2 a 60 atmósferas.

76.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura es del orden de 50°C a 200°C.

30. 77.- Procedimiento según la reivindicación 75, caracterizado porque la temperatura es del orden



de 100°C a 130°C.

5. 78.- Procedimiento según la reivindicación 72, caracterizado porque el compuesto olefínico es etileno, el compuesto HA nucleofílico es ácido acético y el producto del procedimiento comprende acetato de vinilo.

10. 79.- Procedimiento según la reivindicación 72, caracterizado porque el compuesto olefínico es propileno, el compuesto HA nucleofílico es ácido acético y el producto del procedimiento comprende acetato alílico.

15. 80.- Procedimiento según la reivindicación 69, caracterizado porque el compuesto olefínico es acetato de alilo, el compuesto HA nucleofílico es ácido acético y el producto del procedimiento comprende acetatos de acroleína o de glicerilo.

20. 81.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el compuesto olefínico es etileno o propileno y el producto comprende acetaldehído o acetona respectivamente.

25. 82.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto olefínico es etileno y el producto comprende éter de metilvinilo éter de isobutilvinilo, éter de laurilvinilo o éter de bencilvinilo.

30. 83.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 68, caracterizado porque el compuesto olefínico el alcohol alílico y el producto del procedimiento comprende acroleína.

84.-" Procedimiento para la oxidación de



compuestos orgánicos insaturados", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta que cuarenta y tres hojas, escritas a maquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Rúa

23 DIC. 1965