



337063

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

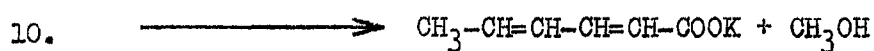
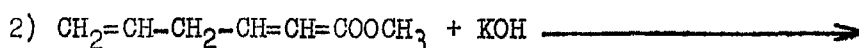
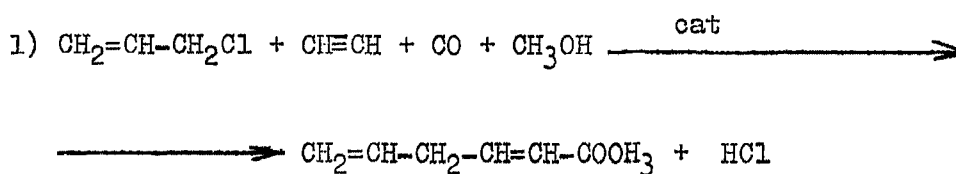
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CATALITICA DE 2,5-HEXA-
DIENOATO DE METILO", a favor de la firma italiana MONTECATINI
EDISON, S.p.A, residente en MILAN (Italia), 31, Foro Buonaparte.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para pre-
parar 2,5-hexadienoato de metilo y sus derivados, en particular
ácido sórbico en forma de sal sódica o potásica, a partir de
cloruro de alilo, acetileno y monóxido de carbono, según las

5. reacciones siguientes:



337063



La patente italiana Nº 589.731, del 12 de marzo de 1959, expone que los tres compuestos de partida pueden reaccionar en alcohol metílico, formando 2,5-hexadienoato de metilo cis. Para esta reacción se necesita carbonilo de níquel, el cual se descompone

5. parcialmente durante la reacción, formando cloruro de níquel.

La solicitud de patente italiana nº 7814/64, depositada el 10 de Abril de 1964, revela que es posible substituir el carbonilo de níquel por el sistema Fe-NiCl₂-tiourea. En estas condiciones, el progreso de la reacción es lenta, solo se obtienen conversiones limitadas y es necesario utilizar cantidades muy grandes de cloruro de níquel.

Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que puede prepararse con facilidad un catalizador activo poniendo en contacto polvo de manganeso o polvo de aleaciones de MnFe con

15. NiCl₂ y tiourea. Es preferible utilizar las aleaciones en lugar del manganeso a causa de que el manganeso produce algún desprendimiento de hidrógeno y reducción parcial del cloruro de alilo a propileno. El empleo de una aleación que contenga 80% de Mn y 20% de Fe permite conversiones completas aún con cantidades muy

20. pequeñas de cloruro de níquel. Asimismo pueden utilizarse reacciones técnicas de Mn-Fe. Estas contienen también, de ordinario, otros elementos, tales como C y Si. El contenido de carbono en las aleaciones con el 80% de Mn debe mantenerse de preferencia entre 0,1 y 5%.

Los contenidos más altos de carbono reducen sensiblemente la actividad

25. de la aleación, mientras que los contenidos inferiores a 0,1%

337063



suscitan reacciones secundarias.

Los reactivos se usan preferentemente en las relaciones molares siguientes:

	metanol	:	cloruro de alilo		de 10 a 100
5.	NiCl ₂	:	cloruro de alilo		de 0,02 a 0,1
	Mn	:	NiCl ₂		por encima de 1
	tiourea	:	NiCl ₂		de 0,5 a 5
	CO / C ₂ H ₂				de 2:1 a 1:2.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 0° y 60°C, y preferentemente entre 15 y 30°C. Por lo general, están presentes pequeñas cantidades de agua procedentes del cloruro de níquel hidratado y de la neutralización del ácido clorhídrico o de la humedad de los gases. Es preferible que el contenido de agua sea menor del 5% en peso de la mezcla reaccional.

El catalizador puede introducirse todo él al principio de la reacción o en incrementos durante la reacción si ésta tiende a enlentecerse.

Los ingredientes individuales del catalizador pueden añadirse por separado durante la reacción.

Se obtienen buenos rendimientos y buenas conversiones a pesar de usar cantidades tan bajas de catalizador que puede prescindirse de recuperarlas. Para eliminar el ácido clorhídrico que se desprende en el curso de la reacción, se utilizan agentes neutralizantes, como MgO y CaO.

337063



Así pues, disponemos de un procedimiento muy sencillo, que conduce a 2,5-hexadienoato de metilo de una sola vez, a la temperatura ambiente y sin empleo de carbonilo de níquel.

Al final de la reacción, basta decantar de la materia

5. sólida y someter la mezcla a destilación. Se destila el alcohol metílico, que puede ser reciclizado. Se le separa con facilidad del hexadieno, el cual pasa en forma de azeótropo con agua. El hexadienoato así producido se purifica luego por destilación con vapor o destilación en vacío. Mediante reacción
10. con sosa cáustica o potasa, se produce la isomerización del compuesto 2,5 a 2,4 y saponificación.

- La reacción se efectúa preferentemente en reflujo con una solución de NaOH o KOH al 10 a 30%; se utiliza un exceso de 10 a 30% de hidróxido alcalino. El exceso de
15. álcali se neutraliza, de preferencia con ácido sórbico.

- El sorbato alcalino así obtenido puede purificarse lavándolo con disolventes orgánicos oxigenados, elegidos entre los alcoholes, las cetonas y los ésteres con 3 átomos de carbono por lo menos y temperatura de ebullición inferior a
20. 100°C. El disolvente preferido es la acetona. En efecto, se ha comprobado que el uso de sosa cáustica y potasa con el hexadienoato conduce directamente a una sal que puede purificarse lavándola sin más cristalizaciones.

- La sal sódica o potásica del ácido sórbico es útil,
25. como se sabe, para la conservación de alimentos y muchas otras

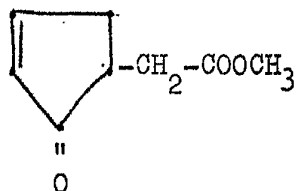
337063



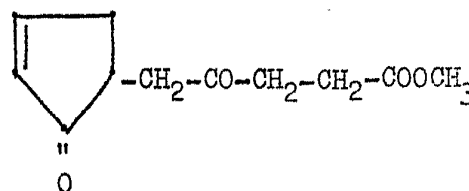
aplicaciones. El ácido libre puede obtenerse de la sal según la práctica ordinaria. La formación de 2,5-hexadienoato se acompaña de la formación de cantidades secundarias de 1,5-hexadieno, propileno, ciclopentenonilacetato de metilo

5. (compuesto I), 5-ciclopentenonil-levulinato de metilo (compuesto II) y fenol, como productos secundarios.

(I)



(II)



10.

Se hallan también presentes en pequeñas cantidades compuestos sulfurados.

15. Estos compuestos se separan fácilmente en parte durante la destilación del hexadienoato y en parte durante el lavado del sorbato alcalino con el disolvente orgánico.

Conforme al procedimiento de este invento pueden prepararse mezclas de hexadienoato de metilo con ésteres hexadienoicos de alcoholes superiores empleando como medio para la reacción mezclas de metanol con alcoholes superiores.

Los ejemplos que siguen tienen fines ilustrativos y no pretenden limitar el invento reivindicado.



EJEMPLO 1

El aparato utilizado consiste en un matraz de 1 litro de capacidad y 5 tubuladuras, provisto de termómetro, agitador mecánico, refrigerador de reflujo enfriado con amoníaco líquido, 5. tubo de inmersión para introducir la mezcla gaseosa, que se recicla por medio de una bomba desde un depósito de oleaje, embudos de goteo para la introducción de los reactivos y un dispositivo para cargar polvo. El matraz está sumergido en un sistema termostático con el que se mantiene la temperatura deseada. 10.

Después de lavar con una mezcla gaseosa (55% de C_2H_2 y 45% de CO en volumen), se introducen 300 cc de metanol y 6,5 g de óxido de magnesio, y se satura el conjunto con la mezcla gaseosa durante unos 30 minutos. Luego se introducen 2 g de 15. aleación de manganeso-hierro (80% de Mn y 20% de Fe), finamente dividida y tamizada a más de 25,000 mallas por cm^2 , 5 g de cloruro de alilo al 99,1%, que contiene 0,9% de cloruro de isopropenilo, 2 g de hexahidrato de cloruro de níquel, disueltos en 15 cc de metanol, y 0,6 g de tiourea, disueltos en 15 cc de metanol. Se 20. observa una viva absorción de gas y desprendimiento de calor. Se mantiene la temperatura a $25^{\circ}C$ por medio de un baño de agua.

En el curso de 2 horas y manteniendo la reciclización del gas con una corriente de 35-40 litros/hora, se aportan 20,3 g más de cloruro de alilo disueltos en 25 cc de meta-



- nol. Transcurrido dicho tiempo, el coeficiente de adsorción de los gases disminuye. Se añaden entonces 2 g más de polvo de aleación de manganeso y hierro, 2 g de hexahidrato de cloruro de níquel en 15 cc de metanol y 0,6 g de tiourea en 15 cc de
5. metanol y se reanuda la adsorción de los gases, también viva y con desprendimiento de calor. Al cabo de 2 horas más, cuando el coeficiente de adsorción de gas vuelve a disminuir, una adición de 0,25 g de tiourea en 100 cc de metanol hace que se reanude la adsorción de gas.
10. Al cabo de 8 horas, cuando el volumen de los gases adsorbidos corresponde más o menos al volumen calculado teóricamente, se detiene la adsorción. Se filtra el líquido amarillo, separándolo del óxido de magnesio y del exceso de aleación de manganeso y hierro, y se le somete a desti-
15. lación. Sobre el baño de agua, se destila una fracción constituida por metanol que contiene 0,5 g de cloruro de alilo no reaccionado, 0,2 g de cloruro de isopropenilo y 0,3 g de 1,5-hexadieno. Junto con las últimas fracciones de metanol, pasa un azeótropo que es recogido por separado y que contiene agua
20. y 2,15 g de 2,5-hexadienoato de metilo cis.
- El residuo de la destilación se acidifica con ácido sulfúrico al 10% y se extrae varias veces con éter dietílico; después de secar el extracto etéreo con sulfato magnésico, se destila el éter a la presión normal y luego, en vacío, se
25. separa por destilación una fracción, hirviente a 46-52°C/13 mm



337063

- 8 -

de Hg, que contiene 28,45 g de éster constituido por 2,5-hexadienoato de metilo cis y pequeñas cantidades de sus isómeros; sigue luego una fracción de 2,65 g que hierve a 100°C/1 mm de Hg y que contiene ciclopentenonil-acetato de metilo (compuesto 5. I) junto con pequeñas cantidades de otros productos.

El residuo (1,8 g) contiene alrededor del 50% de ciclopentenonil-levulinato de metilo (compuesto II; punto de ebullición, 100-110°C/0,001 mm de Hg) y pequeñas cantidades de hexadienoato de fenilo/^{junto} con otros productos. En el gas residual se hallan 0,2 g de propileno y vestigios de hexadieno y cloruro de alilo.

15. Todo el hexadienoato de metilo así obtenido (30,6 g) se calienta bajo nitrógeno con hidróxido potásico al 10%, durante 1 hora y 30 minutos, a 100°C y con agitación, empleando un exceso de 20% de potasa cáustica. Durante esta operación se desprende metanol, que es recuperado.

20. Se obtiene así la isomerización y la saponificación a sorbato de potasio. Al final, se neutraliza con ácido sórbico el exceso de potasa cáustica, se elimina el agua por destilación y se seca el sorbato de potasio en vacío, con un rendimiento casi cuantitativo respecto al hexadienoato de metilo. El sorbato potásico así obtenido se lava con acetona para obtener el producto puro (trans-trans).



EJEMPLO 2

El aparato utilizado consiste en un matraz de 5 litros de capacidad y cinco tubuladuras, provisto de termómetro, agitador mecánico, refrigerador de reflujo enfriado con amoníaco líquido, tubo de inmersión para suministrar la mezcla gaseosa, embudo de goteo para introducir los reactivos y un dispositivo para introducir los polvos. La mezcla gaseosa se hace circular continuamente y se mide a la entrada y a la salida por medio de fluviómetros. El matraz está sumergido en un baño termostático que permite mantener la temperatura deseada.

Se limpia el matraz barriéndolo con la mezcla gaseosa (50% de C_2H_2 y 50% de Co , en volumen) y se le carga con 1500 cc de metanol, obtenido por destilación de pruebas anteriores y que contiene 0,4 g de azufre orgánico. Se satura el metanol con la mezcla gaseosa durante 2 horas. Luego se añaden al mismo tiempo: 10 g de aleación de Mn-Fe (79,5% de Mn, 16% de Fe, 1,42% de C y 0,8% de Si), finamente molida y tamizada entre 37,000 y 50,000 mallas por cm^2 ; 32,5 g de MgO ; 10 g de hexahidrato de cloruro de níquel y 1,5 g de tiourea.

En el curso de 5 horas, se instilan 500 cc de una solución de 123,4 g de cloruro de alilo, 10 g de hexahidrato de cloruro de níquel y 3 g de tiourea en metanol reciclizado. La reacción se inicia rápidamente con viva adsorción de gas y desprendimiento de calor. Se mantiene la temperatura a 26-27°C



- por medio de un baño de agua y trozos de hielo. Después de la primera hora, la segunda hora y la tercera hora de instilación se añaden 2 g de aleación, y después de la cuarta hora, 4g. Durante la prueba, se hace afluir una mezcla gaseosa (47% de C_2H_2 y 53% de CO, en volumen). La agitación se mantiene en niveles elevados.
- 5.

- Dos trampas refrigeradas con CO_2 sólido y colocadas después del refrigerador permiten recuperar el cloruro de alilo y los productos ligeros arrastrados mecánicamente por el gas de escape. El contenido de las trampas se recicla al cabo de 2, $\frac{1}{2}$ horas y 5 horas de reacción. Transcurridas 6 horas, la absorción de gas decrece sensiblemente, y al cabo de 8 horas la reacción está prácticamente terminada. Se descarga la suspensión y se la filtra, se lava la torta con metanol, se combinan los filtrados y se destilan en baño maría.
- 10.
- 15.
- La primera fracción está constituida por metanol, que contiene 0,42 g de cloruro de alilo sin reaccionar, 0,42 g de cloruro de isopropenilo y 2,22 g de 1,5-hexadieno. Junto con las últimas fracciones de metanol, pasa en la destilación un azeótropo que es recogido por separado y que contiene agua y 4,2 g de 2,5-hexadienoato de metilo cis.
- 20.

Procediendo tal como se ha descrito en el ejemplo anterior, se obtienen 145,4 g de éster, constituido por 2,5-hexadienoato de metilo cis y pequeñas cantidades de sus

337063



isómeros. El residuo, con los productos secundarios de cbullición elevada, pesa 25,5 g.

El hexadienoato de metilo así obtenido se trata con hidróxido potásico, para obtener el sorbato potásico (trans-trans) puro.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº prov. 14.715 del 21 de Febrero de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación catalítica de 2,5-hexadienoato de metilo a partir de cloruro de alilo, acetileno y monóxido de carbono, caracterizado por efectuarse la reacción en solución metanólica, en presencia de un sistema catalítico que comprende cloruro de níquel, tiourea y manganeso o aleación de hierro-manganeso.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse el manganeso en forma de una aleación en polvo que contiene alrededor de 80% de manganeso y alrededor de 20% de hierro.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que por un mol de cloruro de alilo se usan de 10 a 100 moles de metanol y de 0,02 a 0,1 mol de cloruro de níquel.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que por un mol de cloruro de níquel del catalizador se usan



de 0,5 a 5 moles de tiourea y por lo menos un gramo-átomo de manganeso, como tal o en forma de aleación.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mantener la temperatura entre 0° y 60°C.

5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación del ácido sórbico (ácido 2,4-hexadienoico), que se caracteriza por comprender:

10. a) la preparación catalítica de 2,5-hexadienoato de metilo a partir de cloruro de alilo, acetileno y monóxido de carbono, que comprende efectuar la reacción en solución de metanol, en presencia de un sistema catalítico constituido por cloruro de níquel, tiourea y manganeso o una aleación de hierro-manganeso; y

15. b) la saponificación e isomerización del 2,5-hexadienoato de metilo con una solución acuosa de hidróxido sódico o potásico.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado en que la etapa (a) se efectúa según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5.

20. 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que la solución cáustica obtenida al final se neutraliza con ácido sórbico y se seca hasta sequedad y el residuo se lava con un disolvente orgánico oxigenado, para obtener el



sorbato alcalino.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que el disolvente se elige entre los alcoholes, las cetonas y los ésteres que tienen por lo menos 3 átomos de carbono y punto de ebullición inferior a 100°C.

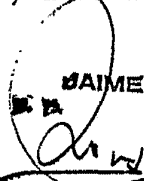
10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado en que el disolvente es la acetona.

11. Procedimiento para la preparación catalítica de 2,5-hexadienoato de metilo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y copiatas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Febrero 1967

p.a.


JAIME ISERRA

Firmado: JOSE RODRIGUEZ