



338182

338182

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE CINCINNATI MILLING MACHINE CO.

RESIDENCIA: 4701 Marburg Avenue, CINCINNATI,

OHIO 45209 ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

DE UN PRODUCTO DE LA CLASE FORMADA POR

ALDEHIDOS Y CETONAS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 587,984 del 20-10-66

R/G.

338182 17



1 Este invento se refiere a la oxidación de compuestos olefínicos y más particularmente a su oxidación con soluciones de sales de talio (III) para producir derivados aldehydicos y cetónicos.

5 Entre las dos o tres reacciones más fundamentales e importantes de la industria química de transformación se encuentran las oxidaciones en las que se introduce selectivamente un átomo de oxígeno en la estructura molecular de un hidrocarburo olefínico para dar con gran rendimiento un producto oxigenado perteneciente al tipo de compuestos aldehydicos, cetónicos o epóxidos. Por ejemplo, el procedimiento Wacker recientemente comercializado está basado en parte en la oxidación de una olefina, especialmente etileno, con una solución acuosa de una sal de paladio, para dar con gran rendimiento un aldehído o cetona y en parte en la reoxidación, con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de sal de cobre, del paladio elemental simultáneamente producido, regenerando con ello la sal de paladio requerida para continuar la oxidación de la olefina. Como podía esperarse, se han estudiado ampliamente las sales de la mayor parte de los otros metales para determinar si alguna de ellas podía ser útil también en esta forma u otra semejante y una revisión de la bibliografía demuestra que en estas investigaciones no se han descuidado las sales de talio.

25 Siguiendo las instrucciones de la técnica anterior, y realmente como es evidente en las propias descripciones de los informes de la técnica anterior, he hallado que utilizando sales de talio (III) para la oxidación de hidrocarburos olefínicos, de acuerdo con la práctica de estas instrucciones, se obtienen mezclas complejas de productos finales que

30

338182



1 -son difíciles y costosos de recuperar a partir del medio de  
reacción y de separar entre sí y proporcionan los productos  
5 finales deseados con un rendimiento tan bajo que hacen que  
el procedimiento no solamente carezca de atractivo económi-  
co y comercial, sino que tampoco sea practicable ni siquiera  
como método de preparación de laboratorio.

Un objeto de esta invención es superar las insuficien-  
cias e inconvenientes de la técnica anterior y proporcionar  
un procedimiento práctico, económico y comercialmente atrac-  
10 tivo para la producción de aldehidos y cetonas útiles a par-  
tir de compuestos olefinicos.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un pro-  
cedimiento para la producción de aldehidos y cetonas a par-  
tir de compuestos olefinicos de tal manera que en la mayor  
15 parte de los casos, sino en todos, se obtiene prácticamente  
un solo producto de oxidación a partir de un compuesto dado  
y con ello el coste y la dificultad de separación de dicho  
producto de los otros componentes de la mezcla de reacción  
se eliminan virtualmente, obteniéndose el producto deseado  
20 rápidamente y con un gran rendimiento.

Otros objetos y ventajas de esta invención se pondrán  
de manifiesto en la descripción que sigue.

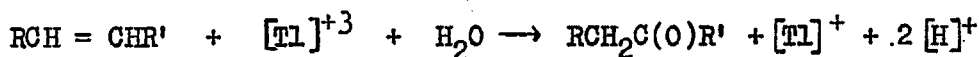
De acuerdo con esta invención, diversos compuestos  
olefinicos son oxidados a aldehidos o cetonas con altos ren-  
25 dimientos poniendo íntimamente en contacto el compuesto ole-  
fínico con una cantidad notablemente inferior a la cantidad  
equimolecular de una solución acuosa ácida de sal de talio  
(III). El aumento en el rendimiento del producto de oxidación  
deseado obtenido cuando el compuesto olefinico se emplea en  
30 exceso de acuerdo con esta invención, comparado con el rendi-

338182



1 nimiento obtenido utilizando el compuesto olefínico con una can-  
tidad estequiométricamente equivalente o equimolecular por  
lo menos de la sal de talio (III), es grande y por lo tanto  
proporciona un procedimiento de gran atractivo comercial. Me-  
5 diante esta invención, los rendimientos de los productos de  
oxidación deseados obtenidos son del orden de 50 a 90 % e in-  
cluso mayores, siendo los productos fácilmente aislables de  
la mezcla de reacción mediante el uso de otra característica  
de esta invención, a saber, el uso como agente de extracción  
10 de nuevas cantidades del compuesto olefínico que se está oxi-  
dando. A continuación el extracto puede utilizarse ventajosa-  
mente como material de alimentación para la oxidación subsi-  
guiente con la solución de sal de talio (III) regenerada.

15 Aunque no es mi deseo quedar limitado por la explica-  
ción, se cree que el uso de un exceso del compuesto olefínico  
es decir un exceso sobre las cantidades equivalentes o este-  
quiométricas requeridas, establecidas por la ecuación:

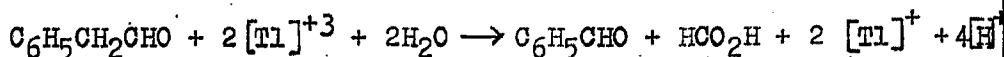


20 evita la destrucción oxidativa, inútil e indeseable, del produc-  
to aldehídico o cetónico deseado inicialmente formado, cuya  
destrucción oxidativa da lugar a la formación de una mezcla  
compleja de productos difícilmente separables y al mismo tiem-  
po consume inútilmente el agente oxidante talio (III), siendo  
25 estos y otros defectos inherentes a las instrucciones de la  
técnica anterior. Además, he hallado que la presencia de un  
exceso de compuesto olefínico produce la rápida y clara sepa-  
ración de la masa de material orgánico de la fase acuosa, con-  
tribuyendo así grandemente a la facilidad y eficacia de recu-  
peración del producto final deseado, así como reduciendo el  
30 tiempo de exposición de los productos aldehídicos y cetónicos

338182



1 altamente reactivos a la acción del medio ácido que cataliza  
su polimerización indeseable e inútil. Estos beneficios reu-  
nidos hacen posible los altos rendimientos, económicamente  
5 atractivos, de productos aldehídicos y cetónicos conseguidos  
mediante mi invención. Como ilustración específica del ata-  
que destructivo de un producto aldehídico por la sal de ta-  
lio (III), he hallado que el fenilacetaldehído, que es el pro-  
ducto inicialmente formado en la oxidación del estireno por  
talio (III), es atacado a continuación por el ión talio (III)  
10 formando benzaldehído y ácido fórmico de acuerdo con la ecua-  
ción:



Cuando el estireno se oxida con sulfato de talio (III) utili-  
zando un mol de sulfato de talio (III) por mol de estireno,  
15 como se especifica en las instrucciones de la técnica ante-  
rior, he hallado que el rendimiento de fenilacetaldehído as-  
ciende al 0,5 % solamente; sin embargo, cuando la reacción se  
lleva a cabo utilizando, de acuerdo con las instrucciones de  
mi invención, un equivalente-gramo de sulfato de talio (III)  
20 por molécula-gramo de estireno más una molécula-gramo adicio-  
nal de estireno, se obtiene un rendimiento de fenilacetalde-  
hído del orden del 90 % o mayor.

La práctica de esta invención es sencilla y sin compli-  
caciones y realizable a temperaturas ambientes normales y pre-  
25 siones atmosféricas no requiriendo catalizadores para su efi-  
caz funcionamiento. El contacto íntimo entre el compuesto ole-  
fínico y la solución acuosa de la sal de talio (III) puede  
realizarse con un aparato agitador convencional. Cuando la  
oxidación es completa, indicada por la reducción completa del  
30 talio (III) a talio (I), se interrumpe la agitación de la mez

338182



1 cla de reacción y los productos orgánicos, esencialmente una  
solución del producto aldehídico o cetónico deseado en el ex-  
ceso de compuesto olefínico, ascienden a la superficie y pue-  
den ser separados fácilmente de la solución acuosa de sal por  
5 los medios mecánicos habituales. Por destilación fraccionada  
de esta solución se separa el producto final deseado del com-  
puesto olefínico, que a continuación puede ser reciclado. Por  
extracción del líquido acuoso agotado con compuesto olefí-  
nico nuevo como agente de extracción, la mayor parte, sino to-  
10 do, del producto aldehídico o cetónico disuelto en el mismo  
puede separarse eficazmente y este extracto puede servir des-  
pués como material olefínico de alimentación para la próxima  
oxidación. El procedimiento, debido a la velocidad a que se  
realiza y a la rapidez con que se separan las fases orgánica  
15 y acuosa, puede realizarse convenientemente de forma conti-  
nua, introduciendo el compuesto olefínico y la solución acuo-  
sa de sal de talio (III) en la base de una torre de reacción  
cilíndrica provista de un mecanismo de agitación eficiente y  
una serie de tabiques. Los productos de reacción salen por la  
20 cabeza de la columna y se trasladan a un separador corriente  
de líquido-líquido, desde el cual la fase orgánica es envia-  
da a una columna de destilación continua, mientras que la fa-  
se acuosa se envía a un extractor en contracorriente para la  
extracción con la olefina que va a ser oxidada.

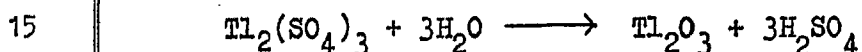
25 En general, puede emplearse cualquier sal de talio,  
siempre que su solubilidad en solución acuosa de ácido sea  
relativamente alta tanto en su grado de oxidación monovalente  
como trivalente y que no se formen sales complejas ligeramen-  
te solubles cuando cualquiera de ellos existe en presencia  
30 del otro. Así, he hallado que son útiles el sulfato, el ni-



338182

1 -trato, el fluorborato y similares, mientras que el cloruro, -  
el bromuro y el yoduro no son adecuados debido a la solubi-  
lidad muy baja de estas sales en sus estados monovalentes y  
que forman complejos ligeramente solubles que contienen los  
5 cationes en sus dos estados monovalente y trivalente, tales  
como  $Tl_3(TlCl_6)$ .

Además, es esencial que la solución acuosa de las sa-  
les de talio (III) contenga una cantidad apreciable del áci-  
do libre con objeto de inhibir la hidrólisis de la sal y evi-  
10 tar la precipitación del óxido de talio (III) insoluble. Por  
ejemplo, si se intenta disolver sulfato de talio (III) en  
agua que no contenga ácido, se encuentra que inmediatamente  
sufre hidrólisis con precipitación del óxido de talio (III)  
de color pardo oscuro, de acuerdo con la ecuación:



En general he hallado que puede utilizarse cualquier  
sal de talio, con tal de que en sus dos estados de oxidación  
tenga una solubilidad en solución acuosa diluída de un ácido,  
a 30°C, de unos 4 gramos de sal por lo menos por 100 gramos  
20 de solución.

En la práctica de esta invención pueden emplearse los  
compuestos olefínicos oxidables en general, por ejemplo los  
pentenos, hexenos y heptenos isómeros, las olefinas alicíclic-  
cas tales como ciclopenteno y ciclohexeno y las olefinas aril-  
25 sustituidas tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, indeno y  
los dihidronaftalenos. Además es posible emplear este método  
de oxidación en una variedad de olefinas que contengan en su  
estructura molecular uno o más átomos de otros elementos dis-  
tintos de carbono o hidrógeno, por ejemplo safrol (3,4-dioxi-  
30 metilenalilbenceno), anetol (p-metoxi-isoalilbenceno), p-me



338182

1 - toxiestireno, m-cloroestireno y similares.

Los siguientes ejemplos ilustrarán esta invención pero no deben considerarse limitativos de su alcance.

EJEMPLO 1

5 En un matraz de tres bocas y 2 litros de capacidad, provisto de un agitador mecánico eficaz y un termómetro de inmersión, se introducen 1110 ml de una solución acuosa de sulfato de talio (III) que contiene 0,50 iones-gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 2,22 iones-gramos de  $[SO_4]^{-2}$ . Sobre esta solución se añaden, con agitación, 104,1 g (1,00 moles) de estireno de una sola vez. Al cabo de 10 minutos, un ensayo cualitativo del ión  $[Tl]^{+3}$  indica que la reacción es completa. La mezcla de reacción se transfiere a un embudo de decantación y se separan las fases acuosa y orgánica.

15 La fase acuosa se extrae con tres porciones de 69,4 g de estireno, siendo los pesos de los extractos resultantes 75,2 g, 70,5 g y 69,6 g respectivamente. A continuación, la fase acuosa se extrae con dos porciones de 38,4 g de ciclohexano, siendo los pesos de los extractos resultantes 37,9 g y 37,6 g respectivamente. Por análisis fraccionométrico del vapor del primer extracto de ciclohexano se demuestra la presencia de una cantidad moderada de estireno, pero no de fenilacetaldehído. En el segundo extracto de ciclohexano no se advierte la presencia de estireno ni de fenilacetaldehído.

25 La fase orgánica (103,9 g) se combina con los tres extractos estirénicos y los materiales combinados se lavan con unos 40 ml de agua. Una porción de 180,5 g de este material (peso total, 318,9 g) se somete a destilación a presión reducida en una columna de banda giratoria para dar las siguientes fracciones, cuyas composiciones se calcularon por análisis

30



# 338182

1 - sis fraccionométrico en fase de vapor.

Fracción nº	Peso (g)	Composición, %	
		$C_6H_5CH=CH_2$	$C_6H_5CH_2CHO$
1	145,3	100	0
5 2	0,24	9	90 <sup>¶</sup>
3	30,82	1	99
Residuo	1,53	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	1,60	90	10 <sup>¶</sup>

10 <sup>¶</sup> También se encuentran presentes trazas de benzaldehído.

Ajustando los pesos de las fracciones anteriores a las cantidades que se hubieran obtenido si los 318,9 g totales de material orgánico se hubieran sometido a destilación, se halla que el peso ajustado de la fracción 3 solamente (basado en la cantidad de ión  $[Tl]^{+3}$  empleado en la reacción) constituye un rendimiento del 90,7 % de fenilacetaldehído. Análogamente, tomando el peso ajustado de la fracción 1, se halla que el 98,5 % del estireno que teóricamente no ha reaccionado es recuperado.

20 EJEMPLO 2

En el aparato descrito en el Ejemplo 1 se introducen 1300 ml de solución acuosa de sulfato de talio (III) conteniendo 0,498 iones-gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 1,34 iones-gramo de  $[SO_4]^{-2}$ . Sobre esta solución se añaden con agitación 117,7 g (0,996 moles) de  $\alpha$ -metilestireno de una sola vez. Al cabo de 25 16 minutos, un ensayo cualitativo del ión  $[Tl]^{+3}$  indica que la reacción es completa, habiendo aumentado la temperatura de la mezcla de reacción de 25°C a 29°C. La mezcla se transfiere a un embudo de decantación y se separan las fases acuosa y orgánica.

30

338182



1 La fase acuosa se extrae con tres porciones de 78,5 g de  $\alpha$ -metilestireno y después con dos porciones de ciclohexano (38,5 g y 39,6 g). Los pesos de los extractos resultantes son:

5	1ª	extracto en $\alpha$ -metilestireno	82,0 g
	2ª	extracto en $\alpha$ -metilestireno	80,5 g
	3ª	extracto en $\alpha$ -metilestireno	79,1 g
	1ª	extracto en ciclohexano	38,0 g
	2ª	extracto en ciclohexano	38,6 g

10 El análisis fraccionométrico de la fase de vapor de los extractos en ciclohexano demuestra que el primero contiene una pequeña cantidad de  $\alpha$ -metilestireno pero nada de bencilmetilcetona.

15 La fase orgánica (119,9 g) se combina con los extractos en  $\alpha$ -estireno y se lava con 50 ml de agua. Una porción de 200,7 g de este material combinado (360,1 g) se somete entonces a destilación a presión reducida en la columna de banda giratoria para dar las siguientes fracciones, cuyas composiciones por ciento se calcularon por análisis fraccionométrico de la fase de vapor.

Fracción nº	Peso (g)	Composición, %	
		$C_6H_5C(CH_3)=CH_2$	$C_6H_5CH_2C(O)CH_3$
1	164,0	100	-
2	0,57	-	-
25 3	35,66	-	100
4	0,04	-	-
Residuo	0,02	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	0,20	-	-

30 Ajustando los pesos de las fracciones de destilación anteriores a las cantidades que se hubieran obtenido si los



338182

1 - 360,1 g totales de material orgánico se hubieran destilado  
 se halla que la fracción 3 constituye un 96 % de rendimiento  
 de bencilmetilcetona (basado sobre la cantidad de ión  $[Tl]^{+3}$   
 5 empleado en la reacción), mientras que la fracción 1 consti-  
 tuye un 99 % de recuperación del  $\alpha$ -metilestireno que teóri-  
 camente no ha reaccionado.

EJEMPLO 3

En el mismo aparato utilizado en el Ejemplo 1 se in-  
 troducen 1280 ml de una solución acuosa de sulfato de ta-  
 10 lio (III) que contiene 0,485 iones-gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 1,16  
 iones-gramo de  $[SO_4]^{-2}$ . Sobre esta solución se añaden con  
 agitación 81,7 g (0,97 moles) de 1-hexeno de una sola vez.  
 Al cabo de 50 minutos, un ensayo cualitativo del ión  $[Tl]^{+3}$   
 15 indica que la reacción es completa, habiendo subido la tem-  
 peratura de la mezcla de reacción de 23°C a 34°C. La mezcla  
 se transfiere a un embudo de decantación y las fases acuosa  
 y orgánica se separan.

La fase acuosa se extrae primero con tres porciones de  
 54,5 g de 1-hexeno y después con dos porciones de 38,5 g de  
 20 ciclohexano. Los pesos de los extractos resultantes son los  
 siguientes:

1º	extracto en 1-hexeno	55,8 g
2º	extracto en 1-hexeno	52,5 g
3º	extracto en 1-hexeno	55,7 g
25	1º extracto en ciclohexano	37,6 g
	2º extracto en ciclohexano	38,2 g

Los fracciogramas de la fase de vapor de los extractos  
 en ciclohexano indican la presencia de cantidades moderadas  
 de 2-hexanona y el refinado acuoso da un ensayo positivo con  
 30 2,4-dinitrofenilhidrazina.



338182

1 La fase orgánica (67,4 g) se combina con los extrac-  
 tos en 1-hexeno y se lava con un poco de agua. Una porción  
 de 141,4 g de los materiales combinados (231,4 g) se toma pa-  
 5 ra su destilación a presión reducida en la columna de banda  
 giratoria dando las siguientes fracciones, cuyas composicio-  
 nes por ciento se calcularon por fracciometría en fase de  
 vapor.

Fracción nº	Peso (g)	Composición, %	
		$C_4H_9CH=CH_2$	$C_4H_9C(O)CH_3$
10 1	109,7	97	3
2	1,54	-	-
3	6,71	-	-
4	16,76	-	-
5*	1,24	-	90
15 Residuo	0,47	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	3,82	-	-

\* El fracciograma en fase de vapor indica la presencia de  
 pequeñas cantidades de 7 impurezas no identificadas  
 20 La 2-hexanona se identifica en forma de su derivado 2,4-  
 dinitrofenilhexanona.

Ajustando los pesos de las fracciones anteriores a las  
 cantidades que se hubieran obtenido si se hubieran destilado  
 los 231,4 g totales de material orgánico, resulta que la  
 25 fracción 4 constituye un 56,5 % de rendimiento de 2-hexanona  
 (basado en la cantidad de [TL]<sup>+3</sup> empleado en la reacción),  
 mientras que la fracción 1 constituye un 87,8 % de recupera-  
 ción del 1-hexeno que teóricamente no ha reaccionado.

EJEMPLO 4

30 Cuando 1350 ml de una solución acuosa de sulfato de

338182



1 - talio (III) que contiene 0,49 iones-gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 1,22 iones-gramo de  $[SO_4]^{-2}$  se tratan con 79,5 g (0,98 moles) de ciclohexeno, como se describe en los ejemplos anteriores, se encuentra que la reacción es completa al cabo de 15 minutos.

5 La mezcla de reacción se transfiere a un embudo de decantación y se separan las fases orgánica y acuosa.

La fase acuosa se extrae primero con tres porciones de 53,0 g de ciclohexeno y después con dos porciones de 38,5 g de ciclohexano para dar unos extractos de los pesos siguientes:

10

1º	extracto en ciclohexeno	56,3 g
2º	extracto en ciclohexeno	54,2 g
3º	extracto en ciclohexeno	52,8 g
1º	extracto en ciclohexano	36,3 g
2º	extracto en ciclohexano	38,1 g

15

El análisis fraccionométrico en fase de vapor de los extractos en ciclohexano indica la presencia de cantidades notables de formilciclopentano, teniendo el primer extracto una cantidad de este compuesto casi doble de la del segundo.

20

La fase orgánica (76,1 g) y los extractos en ciclohexano no se combinan, se lavan con unos 50 ml de agua y se toma una porción de 177,5 g del material combinado (237,6 g) para destilar a presión reducida en la columna de banda giratoria. Se obtienen las siguientes fracciones, cuyas composiciones por ciento se calculan por fracciometría en fase de vapor.

25

30

338182



1

Fracción nº	Peso (g)	Composición, %	
		C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> CHO
1	134,5	99	1
2	0,82	20	80
3	25,32	-	100
4	0,31	-	-
Residuo	1,73	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	14,40	60	40

5

10

Ajustando los pesos de las anteriores fracciones destiladas a las cantidades que se hubieran obtenido si se hubieran destilado los 237,6 g totales, se halla que la fracción 3 (basado sobre la cantidad de [Tl]<sup>+3</sup> empleada en la reacción) constituye un 70,4 % de rendimiento de formilciclohexano (identificado en forma de su derivado 2,4-dinitrofenilhidrazona), mientras que la fracción 1 constituye un 88,2 % de recuperación del ciclohexeno que teóricamente no ha reaccionado.

15

EJEMPLO 5

20

El tratamiento de 84,0 g (1,0 moles) de 2-hexeno con 1,170 ml de una solución acuosa de sulfato de talio (III) que contiene 0,5 iones-gramo de [Tl]<sup>+3</sup> y 1,25 iones-gramo de [SO<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>, en la forma descrita en los ejemplos anteriores, requiere 1,5 horas para que la reacción sea completa.

25

Después de separar las fases orgánica y acuosa, la fase acuosa se extrae con tres porciones de 59,0 g de 2-hexeno y después con dos porciones de 38,5 g de ciclohexano para dar extractos de los siguientes pesos:

30

1º	extracto en 2-hexeno	61,1 g
2º	extracto en 2-hexeno	59,9 g
3º	extracto en 2-hexeno	58,9 g

338182



1957

- 1            1º            extracto en ciclohexano            37,7 g
- 2º            extracto en ciclohexano            38,1 g

5            El análisis fraccionométrico en fase de vapor de los extractos en ciclohexano indica que contienen algo de 2-hexeno pero ninguna hexanona; no obstante, la fase acuosa todavía huele a material cetónico.

10           Los extractos en 2-hexeno se combinan con la fase orgánica (76,6 g) y la solución combinada se lava con un poco de agua. Una porción de 144,6 g del material combinado (252,6 g) se toma para destilación a presión reducida en la columna de banda giratoria para dar las siguientes fracciones, cuyas composiciones por ciento se calculan por análisis fraccionométrico en fase de vapor.

Fracción nº	Peso (g)	Composición, %	
		$C_3H_7CH=CHCH_3$	2- y 3-hexanona <sup>¶</sup>
1	114,8	100	-
2	1,10	33	67
3	1,58	33	67
4	14,11	3	95
20        5	0,55	3	90
Residuo	7,21	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	2,00	-	-

25           <sup>¶</sup> Una mezcla 2:1 de los isómeros 3-hexanona y 2-hexanona identificados por espectroscopía infrarroja y por los puntos de fusión de sus derivados 2,4-dinitrofenilhidrazona.

30           Ajustando los pesos de las anteriores fracciones destiladas a las cantidades que se hubieran obtenido si se hubieran destilado los 252,6 g totales de material orgánico y



338182

1 -suponiendo que la fracción 4 es esencialmente una mezcla de  
2-hexanona y 3-hexanona isómeras, se halla que por sí sola la  
fracción 4 constituye un 49,5 % de rendimiento de dichas ce-  
5 tonas, basado en la cantidad de  $[Tl]^{+3}$  empleado en la reac-  
ción. Análogamente, el peso ajustado de la fracción 1 cons-  
tituye un 92,0 % de recuperación del 2-hexeno que teóricamen-  
te no ha reaccionado.

EJEMPLO 6

De forma similar a la del Ejemplo 1, se introducen  
10 3390 ml de solución acuosa de nitrato de talio (III) que con-  
tiene 0,925 iones-gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 5,1 iones-gramo de  $[NO_3]^-$   
en un matraz de tres bocas y cinco litros de capacidad, pro-  
visto de un agitador mecánico y un termómetro de inmersión.  
Sobre la solución agitada se añaden 191,6 g (1,850 moles) de  
15 estireno de una sola vez y la mezcla se agita vigorosamente.  
Al cabo de 10 minutos la temperatura de la mezcla de reacción  
se ha elevado de 25°C a 32°C y un ensayo cualitativo del ión  
 $[Tl]^{+3}$  indica que la reacción es completa. Se deja enfriar  
la mezcla hasta la temperatura ambiente, se transfiere a un  
20 embudo de decantación de 2 litros y se separan las fases acuosa  
y orgánica.

La fase acuosa se extrae con tres porciones de 96,3 g  
de estireno y los extractos resultantes experimentan un au-  
mento de peso de 21,8 g, 7,4 g y 1,7 g respectivamente. A  
25 continuación la fase acuosa se extrae con dos porciones de  
76,8 g de ciclohexano y se encuentra que los extractos re-  
sultantes pesan 76,5 g y 75,4 g. El análisis fraccionométrico  
en fase de vapor de los extractos en ciclohexano indica que  
contienen estireno junto con ligeras cantidades de fenilace-  
30 taldehído.

338182



1 La fase orgánica, que es ligeramente amarilla y pesa  
 169,6 g, se combina con los extractos de estireno, se lava  
 con unos 50 ml de agua y el material algo turbio se aclara  
 por filtración a través de un pequeño tapón de lana de vidrio  
 5 para dar 487,0 g de material transparente. Una porción de  
 202,5 g de este producto se somete después a destilación a  
 presión reducida para dar las siguientes fracciones, cuyas  
 composiciones se calcularon por análisis fraccionométrico  
 en fase de vapor.

10

<u>Fracción nº</u>	<u>Peso (g)</u>	<u>Composición, %</u>	
		<u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub></u>	<u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CHO</u>
1	140,2	94	6
2	0,56	25	75
3	0,49	2	98
15 4	36,56	<1	<100
Residuo	3,48	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	19,10	98	2

20 Ajustando los pesos de las fracciones anteriores a las  
 cantidades que se hubieran obtenido si los 487,0 g totales  
 de material orgánico se hubieran sometido a destilación y to  
 mando las fracciones 3 y 4 como fenilacetaldehído puro, se  
 halla que el rendimiento de dicho producto (basado en la can  
 tidad de [Tl]<sup>+3</sup> empleado en la reacción) es de 80,3 %. Análo  
 gamente, combinando los pesos ajustados de la fracción 1 y el  
 25 material recogido en el separador de hielo seco y suponiendo  
 que se trata de estireno puro, se halla que se ha recuperado  
 el 99 % del estireno que teóricamente no ha reaccionado.

EJEMPLO 7

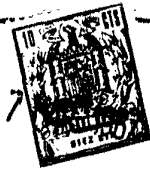
30 De forma similar a la del Ejemplo 1, se introducen  
 1830 ml de solución acuosa de fluorborato de talio (III) que

338182



1 - contiene 1,27 iones-gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 6,23 iones-gramo de  
[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> en un matraz de tres bocas y 5 litros de capacidad,  
provisto de un termómetro de inmersión y un agitador mecáni-  
co. Sobre la solución agitada se añaden 264,4 g (2,54 moles)  
5 de estireno de una sola vez y la mezcla se agita vigorosamen-  
te. Al cabo de 14 minutos un ensayo cualitativo del ión  
[Tl]<sup>+3</sup> indica que la reacción es completa, habiendo ascendi-  
do la temperatura de reacción de 24°C a 40°C. La mezcla de  
reacción se transfiere a un embudo de decantación y se sepa-  
10 ran las fases acuosa y orgánica. Se halla que la fase orgáni-  
ca pesa 261,9 g.

La fase acuosa se extrae con tres porciones de 132,2 g  
de estireno y se encuentra que los extractos resultantes pe-  
san 149,1 g, 135,5 g y 133,1 g respectivamente. A continua-  
15 ción la fase acuosa se extrae con dos porciones de 85,4 g de  
ciclohexano. Estos extractos pesan 84,3 y 84,0 g respectiva-  
mente. El análisis fraccionométrico en fase de vapor de los  
extractos de ciclohexano indica que el primero contiene una  
cantidad moderada de estireno pero no contiene fenilacetal-  
20 dehído, mientras que el segundo indica la presencia de una  
ligera cantidad de estireno solamente. La fase orgánica y  
los extractos en estireno se combinan y se lavan con unos  
50 ml de agua. A continuación el líquido turbio, que pesa  
677,9 g, se seca durante unos 45 minutos con un poco de sul-  
25 fato sódico anhidro. A continuación se toma una porción de  
204,0 g del líquido seco y clarificado para destilar a pre-  
sión reducida en la columna de banda giratoria para dar las  
siguientes fracciones, cuya composición por ciento se calcu-  
30 la por fracciometría en fase de vapor.



338182

Composición, %

Fracción nº	Peso (g)	$C_6H_5CH=CH_2$	$C_6H_5CH_2CHO$
1	152,4	100	0
2	0,81	90	10
3	0,32	50	50
4	1,09	33	67
5	34,15	0	100
Residuo	10,36	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	2,80	98	2

10 Ajustando los pesos de las anteriores fracciones destiladas a las cantidades que se hubieran obtenido si los 677,9 g de material totales se hubieran sometido a destilación, se halla que la fracción 5 sola constituye un 74,5 % de rendimiento de fenilacetaldehído, basado sobre la cantidad de talio (III) empleada en la reacción. Análogamente, suponiendo que el material recogido en el separador de hielo seco es estireno puro y tomando el peso ajustado del mismo y la fracción 1 conjuntamente, se halla que se ha recuperado el 97,4 % del estireno que teóricamente no ha reaccionado.

EJEMPLO 8

20 Este ejemplo ilustra la adaptabilidad del procedimiento de esta invención a una operación continua en la cual los productos de reacción se mueven hacia la cúspide de una torre de reacción y desde allí pueden ser enviados a un separador de líquido-líquido, desde el cual la fase orgánica se envía a una columna de destilación continua, mientras que la fase acuosa pasa a un extractor en contracorriente para su extracción con la olefina que va a ser oxidada.

25 En la base de una torre de reacción cilíndrica, que mide 32 pulgadas (81,3 cm) de longitud y tiene un diámetro in-

338182



1 -terno de 1,75 pulgadas (4,44 cm), provista de un eficaz me-  
canismo de agitación y una serie de tabiques horizontales,  
se introduce una solución acuosa de sulfato de talio (III) y  
estireno, ajustando sus caudales a aproximadamen-  
5 te 30 ml y 2,82 ml por minuto respectivamente. A estas velo-  
cidades, la relación molar con la que entran en el reactor el  
estireno y el ión talio (III) es de 2:1 aproximadamente. La  
mezcla de reacción que sale de la cabeza de la columna da en  
sayo negativo del ión  $[Tl]^{+3}$  y se recoge en un embudo de de-  
10 cantación donde se separan las fases orgánica y acuosa. Al  
cabo de 102 minutos, se han introducido en el reactor 2870 ml  
de solución acuosa de talio (III) que contiene 1,18 iones-  
gramo de  $[Tl]^{+3}$  y 3,73 iones-gramo de  $[SO_4]^{-2}$  y 240,0 g  
(2,3 moles) de estireno. Se continúa agitando durante 10 mi-  
15 nutos más y después se interrumpe la agitación. La mezcla de  
reacción que todavía permanece en la columna se saca de la  
misma y se inunda por completo la columna con solución acuo-  
sa agotada de sulfato de talio (I). La fase orgánica sepa-  
rada resulta pesar 234,8 g.

20 La fase acuosa (2840 ml) se extrae con tres porciones  
de estireno (que pesan 40,8 g, 40,2 g y 40,2 g respectivamen-  
te) y después con dos porciones de ciclohexano (que pesan  
76,1 g y 75,7 g respectivamente). Los pesos de los extractos  
resultantes son los siguientes:

25	1ª	extracto en estireno	49,7 g
	2ª	extracto en estireno	45,2 g
	3ª	extracto en estireno	42,6 g
	1ª	extracto en ciclohexano	75,8 g
	2ª	extracto en ciclohexano	73,4 g

30 El análisis fraccionométrico en fase de vapor de estos

338182



1 extractos indica que los tres extractos en estireno contie-  
 nen 8,6 g, 3,6 g y 1,4 g respectivamente de fenilacetaldehi-  
 do, mientras que los extractos en ciclohexano contienen so-  
 lamente cantidades muy pequeñas de fenilacetaldehido y esti-  
 5 reno.

Una porción de 148,8 g de la fase orgánica (peso total  
 234,8 g) se toma para destilación a presión reducida en la  
 columna de banda giratoria para dar las siguientes fraccio-  
 nes, cuyas composiciones por ciento se calculan por fraccio-  
 10 metría en fase de vapor.

Fracción nº	Peso (g)	Composición, %	
		$C_6H_5CH=CH_2$	$C_6H_5CH_2CHO$
1	70,0	98	2
2	1,0	90	10
15 3	64,5	1	99
Residuo	5,9	-	-
Separador de CO <sub>2</sub>	5,0	98	2

Si los pesos de las fracciones anteriores se ajustan a  
 los valores que se hubieran obtenido si los 234,8 g totales  
 20 de fase orgánica se hubieran destilado, la fracción 3 por sí  
 sola constituye entonces un 74. % de conversión a fenilacetal-  
 dehido (basado sobre la cantidad de ión  $[Ti]^{+3}$  empleada en  
 la reacción), mientras que los pesos ajustados y combinados  
 de la fracción 1 y del separador de hielo seco constituyen  
 25 un 98 % de recuperación del estireno que teóricamente no ha  
 reaccionado.

EJEMPLO 9

En un matraz de tres bocas y 0,5 litros de capacidad,  
 provisto de un eficaz agitador mecánico y un termómetro de  
 30 inmersión, se introducen 222 ml de una solución acuosa de



338182

1 -sulfato de talio (III) que contiene 0,10 moles de  $[Tl]^{+3}$  y 0,438 moles de  $[SO_4]^{-}$ .

5 Sobre esta solución se añaden con agitación 31,6 g (0,213 moles) de anetól (p-metoxi- $\beta$ -metilestireno) de una sola vez. Al cabo de 1,5 horas, un ensayo cualitativo del ión  $[Tl]^{+3}$  indica que la reacción es completa. La mezcla de reacción se transfiere a un embudo de decantación y se separan las fases acuosa y orgánica. A continuación la fase acuosa se extrae sucesivamente con dos porciones de 14,8 g de anetól, siendo los pesos de la fase orgánica inicial que se separa espontáneamente y de los dos extractos de 34,0 g, 14,8 g y 14,9 g respectivamente.

10 La fase orgánica y los dos extractos se combinan, se lavan con unos 20 ml de  $H_2SO_4$  6 N, se vuelven a pesar (60,8 g) y se someten a destilación a presión reducida (0,4 torr) en una columna de banda giratoria. Se recupera un peso total de 42,6 g de anetol, junto con 15,6 g de material con un  $\eta_D^{24}$  de 1,5262 (bibliografía:  $\eta_D^{25}$  1,5257 para el p-metoxihidrotropaldehído), que forma un derivado de semicarbazona con un p.f. de 135-136° (bibliografía: 130-131° para p-metoxihidrotropaldehído) y cuyo análisis concuerda satisfactoriamente con el de este compuesto (Encontrado: C, 54,65 %; H, 6,77 %. Teórico: C, 59,71 %; H, 6,83 %). Por consiguiente, el rendimiento de p-metoxihidrotropaldehído es del 67 %.

25

EJEMPLO 10

En un matraz de tres bocas y 0,5 litros de capacidad, provisto de un agitador mecánico eficaz y un termómetro de inmersión, se introducen 242 ml de una solución acuosa de sulfato de talio (III) que contiene 0,10 moles de  $[Tl]^{+3}$  y 0,44 moles de  $[SO_4]^{-2}$ . Sobre esta solución se añaden con agi

30



338182

1 -tación 30,5 g (0,20 moles) de p-cloro- $\alpha$ -metilestireno de una  
sola vez. Al cabo de 2 horas, un ensayo cualitativo del ión  
[Tl]<sup>+3</sup> indica que la reacción es completa. La mezcla de reac  
5 ción se transfiere a un embudo de decantación y las fases  
acuosa y orgánica se separan. La fase acuosa se extrae suce-  
sivamente con dos porciones de 15,2 g de cloro- $\alpha$ -metilesti-  
reno. Los pesos de la fase orgánica inicial que se separa  
espontáneamente y de los dos extractos son de 32,9 g, 16,6 g  
y 14,9 g respectivamente:

10 Se combinan la fase orgánica y los dos extractos, se la  
van con unos 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 N, se vuelven a pesar (58,2 g)  
y se someten a destilación a presión reducida (0,2 torr) en  
una columna de banda giratoria. Se recupera un peso total de  
15 41,3 g de p-cloro- $\alpha$ -metilestireno, junto con 14,5 g de un  
material con un  $\eta_{D^{24}}$  de 1,5342 (bibliografía:  $\eta_{D^{20}}$  1,5328  
para la p-clorofenilacetona), que forma un derivado de semi-  
carbazona con un p.f. de 188-189°C (bibliografía: 188°C pa-  
ra la p-clorofenilacetona). Por consiguiente, el rendimiento  
de p-clorofenilacetona es del 86 %.

20 EJEMPLO 11

En un matraz de tres bocas y 0,5 litros de capacidad,  
provisto de un eficaz agitador mecánico y un termómetro de  
inmersión, se introducen 250 ml de una solución acuosa de  
sulfato de talio (III) que contiene 0,10 moles de [Tl]<sup>+3</sup> y  
25 0,44 moles de [SO<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>. Sobre esta solución se añaden con  
agitación 32,8 g (0,20 moles) de p-nitro- $\alpha$ -metilestireno di-  
sueltos en 50 ml de benceno, de una sola vez. Al cabo de 4  
horas, un ensayo cualitativo del ión [Tl]<sup>+3</sup> indica que la  
reacción es completa. La mezcla de reacción se transfiere a  
30 un embudo de decantación y las fases acuosa y orgánica se se

338182



1 -paran. La fase acuosa se extrae a continuación con una por-  
ción de 21,8 g de benceno, siendo los pesos de la fase orgá-  
nica inicial que se separa espontáneamente y del extracto de  
72,3 g y 22,0 g respectivamente.

5 Se combinan la fase orgánica y el extracto, se lavan con  
unos 20 ml de  $H_2SO_4$  6 N, se vuelven a pesar (93,3 g) y el ben-  
ceno se separa por destilación a la presión atmosférica, re-  
cuperándose 61,2 g. El residuo del calderín pesa 31,7 g. Apro-  
ximadamente la mitad de este residuo (15,0 g) se disuelve en  
10 25 ml de éter dietílico, se añaden 150 ml de éter de petróleo  
(p.e. 20-49°C) y el matraz se coloca en un frigorífico duran-  
te toda la noche. Por filtración se obtienen 5,0 g de p-ni-  
trofenilacetona con un p.f. de 63-64°C (bibliografía: p.f.  
62-63°C) que forma un derivado de 2,4-dinitrofenilhidrazona  
15 con un p.f. de 182-184°C (bibliografía: p.f. 185-186°C). Por  
consiguiente el rendimiento de p-nitrofenilacetona es del  
59 %.

20 Debe entenderse que los ejemplos anteriores son simple-  
mente ilustrativos y pueden introducirse muchas modificacio-  
nes y alteraciones en la práctica de esta invención sin apar-  
tarse del espíritu y alcance de la misma.

25 De forma similar a la descrita en los ejemplos, se ha  
hallado que cuando se oxidan con soluciones acuosas de fluor-  
borato o nitrato de talio (III) otras diversas olefinas, co-  
mo por ejemplo  $\alpha$ -metilestireno, en una cantidad dos veces  
mayor de la estequiométrica, se obtienen elevados rendimien-  
tos de los productos aldehídicos o cetónicos resultantes.

30

338182

17



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la producción de un producto de la clase formada por aldehídos y cetonas que consiste en poner en contacto íntimo un compuesto olefínico con una cantidad inferior a la equimolecular de una solución acuosa ácida de una sal de talio (III) y recuperar después el producto resultante de la clase antes descrita.

5

10

2. Un procedimiento para la producción de un producto de la clase formada por aldehídos y cetonas que consiste en poner en contacto íntimo un compuesto olefínico con una cantidad del 10 al 90 % menor de la equimolecular de una solución acuosa ácida de sal de talio (III) y recuperar después el producto resultante de la clase antes descrita.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el producto resultante se recupera utilizando el compuesto olefínico como agente de extracción de la fase acuosa.

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el extracto se utiliza para ulterior oxidación con solución acuosa de sal de talio (III).

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la sal es sulfato de talio (III).

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la sal es nitrato de talio (III).

25

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la sal es fluorborato de talio (III).

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es estireno.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es  $\alpha$ -metilestireno.

30

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el

338182



1 -que el compuesto olefínico es ciclohexeno.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es 1-hexeno.

5 12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es 2-hexeno.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es safrol.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es anetol.

10 15. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el compuesto olefínico es p-metoxiestireno.

15 16. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN PRODUCTO DE LA CLASE FORMADA POR ALDEHIDOS Y CETONAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de marzo 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

-30-