

348386

P.- 37.071

U.S. 602.588

Memoria descriptiva

14 FEB. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de
América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ESTER DE ACIDO
CARBOXILICO"

(Clase Internacional C07c)



5 La presente invención describe un procedimiento para preparar un ester de un ácido carboxílico de hidroxilo aromático, cuando dicho grupo hidroxilo está sobre el núcleo aromático, particularmente un procedimiento para preparar acetato de fenilo.'

10 Es difícil añadir oxígeno a un átomo de carbono nuclear en un anillo aromático. Se ha encontrado que esto se puede hacer eficazmente en condiciones suaves, y se puede preparar un ester de un ácido carboxílico y un hidroxilo aromático, mediante el sistema de calentar un compuesto aromático con una sustancia elegida entre el grupo consistente en hierro, metales nobles, compuestos de hierro y compuestos de metales nobles en presencia de una sustancia elegida entre el grupo consistente en iones nitrato y especies convertibles en iones nitrato y un ácido carboxílico.

15 El presente sistema debe estar esencialmente libre de iones cloruro o bromuro. En el caso en que se emplea aquí un cloruro o un bromuro de hierro o de un metal noble, tendrá lugar la cloración o bromación en el núcleo del compuesto aromático. Mientras que procede esta reacción, no se consigue la deseada formación del ester de ácido carboxílico del hidroxilo aromático. Sin embargo, cuando el sistema está esencialmente libre de iones cloruro o bromuro, que se ponen de manifiesto por la formación de las correspondientes cantidades de aromáticos halogenados, tendrá lugar la reacción deseada aquí definida.

20

25

30 El reactante aromático utilizado aquí puede ser un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático halogenado (cloro, bromo, fluoro o yodo) o un ester de un ácido carboxílico aromático en el que la porción alcohólica



del sustituyente puede derivar del metanol, etanol y alcoholes superiores de cadena lineal o ramificada. De éstos, el metanol y el etanol son los preferidos. Ejemplos de compuestos aromáticos que se pueden utilizar aquí incluyen benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno, naftaleno, antraceno, bifenilo, fenantreno, t-butilbenceno, α -fenilnaftaleno, paraxileno, poliestireno, terfenilo, 3-fenilheptano, 1-4-difenilbutano, difenilmetano, tetralina, anión propilium, etc.

10 Como se indicó, el segundo reactante aquí utilizado puede ser hierro, un metal noble (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio), compuestos de hierro y compuestos de metales nobles. Ejemplos de compuestos de hierro que se pueden utilizar incluyen hierro metálico, acetato férrico, propionato férrico, hidroxí acetato férrico, cloruro férrico, hidróxido férrico, nitrato férrico, fosfato férrico, sulfato férrico, acetato ferroso, nitrato ferroso, lactato ferroso, bromuro ferroso, etc. Ejemplos de compuestos de metales nobles incluyen paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio, platino, formiato de rodio, acetato de paladio, propionato de paladio, butirato de iridio, pivalato de paladio, octanoato de paladio, osoctanoato de osmio, benzoato de paladio, laurato de paladio, estearato de rutenio, isobutirato de paladio, para-toluato de paladio, gamma-clorobutirato de platino, tetracontanoato de rutenio, fenilacetato de osmio, ciclohexano carboxilato de iridio, crotonato de rodio, furoato de paladio, heptanoato de paladio, eicosanoato de paladio, cloruro de paladio, nitrato de paladio, óxido de paladio, bromuro de rodio, sulfato de iridio, cianuro de osmio, perclorato de rutenio,

15

20

25

30



5 ioduro de rodio, fluoruro de platino, fosfato de platino, pirofosfato de platino, óxido de rutenio, bromuro platínico, bromuro platinoso, óxido de platino, cianuro platinoso, hidróxido de platino, sulfato de rodio, óxido de rodio, tetróxido de osmio, tricloruro de rutenio, óxido de iridio, etc.

Entre los compuestos de metales nobles que se emplean aquí, se prefiere una sal de ácido carboxílico de un metal noble. Por tanto, la parte catiónica de la sal puede ser uno de los metales nobles definidos, preferiblemente paladio mientras que la parte aniónica puede ser derivada del grupo de ácidos carboxílicos, de cadena lineal y ramificada, que tienen de uno a 40 átomos de carbono, preferiblemente de dos a seis átomos de carbono. Ejemplos de tales ácidos carboxílicos son el formico, acético, propiónico, butírico, pivalico, octanoico, isooctanoico, benzoico, laúrico, esteárico, isobutírico, paratoluico, gamma clorubitírico, tetracontanoico, fenilacético, ciclohexano carboxílico, crotónico, furoico, heptanoico, eicosanoico, etc. Ejemplos de sales de ácidos carboxílicos de metales nobles que se pueden utilizar incluyen formiato de rodio, acetato de paladio, propionato de paladio, butirato de iridio, pivalato de paladio, octanoato de paladio, isooctanoato de osmio, benzoato de paladio, laurato de paladio, estearato de rutenio, isobutirato de paladio para toluato de paladio, gammaclorubutirato de platino, tetracontanoato de rutenio, fenilacetato de osmio, ciclohexano carboxilato de iridio, crotonato de rodio, furoato de paladio, heptanoato de paladio, eicosanoato de paladio, etc.

30 Con el fin de obtener la reacción deseada aquí



con producción sustancial del deseado ester de ácido carbo-
xílico de hidroxilo aromático, es imperativo que los ante-
riores reactantes se pongan en contacto entre sí en pre-
sencia de una sustancia elegida del grupo consistente en
5 iones nitrato y especies convertibles en iones nitrato.
Por "iones nitrato" se entiende NO_3^- , un anión con una so-
la carga que contiene un átomo de nitrógeno y tres átomos
de oxígeno. Por "especies convertibles en iones nitrato"
se entiende que se incluyen compuestos, iones o radicales
10 que contiene nitrógeno y oxígeno y que por ionización,
oxidación o desproporción en las condiciones definidas pa-
ra éste procedimiento dan NO_3^- . Las especies convertibles
en iones nitrato que se pueden utilizar aquí incluyen aci-
do nítrico, óxido nítrico, anhídrido nitroso ión nitrato,
15 ácido nitroso, dióxido de nitrógeno, tetróxido de nitró-
geno, anhídrido nítrico etc.

También se requiere en el sistema de reacción
un ácido carboxílico, ejemplos de los cuales se han defi-
nido anteriormente. La cantidad de ácido carboxílico em-
20 pleada, respecto al catalizador de hierro o de metal noble,
en base de peso, puede variar entre $10^8:1$ y $1:1$, preferen-
temente de $10^6:1$ a $100:1$ aproximadamente.

Preferentemente, el compuesto aromático, el hie-
rro o las especies de metal noble, el ácido carboxílico
25 y el ión nitrato se calientan en presencia de un disolven-
te que no afectará adversamente el curso de la reacción
ni reaccionará con los reactantes y/o los productos produ-
cidos aquí. Ejemplos de tales disolventes son éteres, ami-
das, sulfóxidos, cetonas, tal como metadioxano, dimetila-
30 cetamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, acetona,



etc. Sin embargo en una aplicación preferida, el disolvente puede ser el ácido carboxílico, lineal o de cadena ramificada que tenga de uno a 40 átomos de carbono, preferiblemente de dos a seis átomos de carbono, ejemplos específicos de los cuales se han indicado anteriormente.

5

La reacción definida aquí se realiza sencillamente poniendo los materiales definidos anteriormente en contacto entre sí en condiciones determinadas. La cantidad de aromático a hierro, metal noble o compuesto similar, como metal en base molar, utilizada puede variar de aproximadamente 1:1 a 10^6 :1, preferiblemente entre 10:1 y 10^5 :1 aproximadamente. La cantidad de ión nitrato utilizada, en base molar, respecto al compuesto aromático, puede variar entre 1:1 a aproximadamente 1: 10^6 , preferiblemente entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1: 10^5 . La cantidad de disolvente empleada puede estar entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1000 moles, preferiblemente entre alrededor de uno a alrededor de 50 moles, por mol de compuesto aromático. La temperatura empleada durante el proceso puede variar de unos 40°C a unos 200°C, preferiblemente entre unos 60°C y unos 150°C, la presión de alrededor de 0.007 a alrededor de 700 kilogramos por centímetro cuadrado man., preferiblemente entre alrededor de 0.7 a alrededor de 70 kilogramos por centímetro cuadrado man., y el tiempo de contacto entre alrededor de 0.1 a alrededor de 100, preferiblemente de alrededor de uno a alrededor de 10.

10

15

20

25

Al final del periodo de reacción, el hierro o el metal noble pueden precipitar de la solución y se pueden recuperar de ésta de un modo conveniente, por ejemplo,

30



mediante destilación y eliminación de la parte orgánica del producto. Durante la destilación el hidrocarburo que no ha reaccionado, el ácido carboxílico y el disolvente se separan antes que el producto y pueden ser aislados en forma pura y reciclados y serán seguidos en la destilación por el ester del ácido carboxílico del hidroxilo aromático, La temperatura, presión y relación de reflujo necesarias para efectuar la destilación dependerán de los componentes particulares y se determinan fácilmente por aquellos experimentados en ésta técnica. Si se desea volver a utilizar el metal así recuperado en forma de un compuesto, por ejemplo, como sal, el metal se puede calentar con un ácido carboxílico, tal como los indicados antes, en atmósfera de oxígeno molecular para convertir el metal en carboxilato de metal. Se comprende que para esto se necesita el uso de un mol de metal, dos moles de ácido carboxílico y medio mol de oxígeno molecular, resultando la producción de un mol de carboxilato metálico y un mol de agua. Este procedimiento de oxidación puede impliar una temperatura de unos 80°C a unos 180°C, una presión de aproximadamente 3'5 a unos 210 kilogramos por centimetro cuadrado man. y un tiempo de reacción de unas 0'1 a unas 100 horas. Los compuestos resultantes del procedimiento aquí definido incluyen acetato de fenilo, furoato de fenilo, α -naftil acetato, β naftil propionato, 2-antracil butirato, para-fenilfenil isooctanoato, 9-fenantril tetracontanoato, para-t-butilfenil laurato, para-pivaloxiclorobenceno, metil metaacetoxi benzoato, 4-cloro-4'-fenilacetoxi bifenilo, 1-fenil-4- paratoluoxinaftaleno, 2-(meta-acetoxifenil)-tiofeno, 5-acetoxi benzofurano, paratolil acetato, metatolil



acetato, orto-tolil acetato, paraetil-fenil acetato, 3-(para-butiroxifenil)heptano, 1-(para-acetoxifenil-4-)fenilbutano, 5-acetoxi-1,2,3,4,tetrahidronaftaleno, etc.

El procedimiento de la invención puede ser ilustrado mejor con los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I

Una mezcla de 20 milimoles de un compuesto aromático, 1'0 milimol de acetato de paladio, 10 milimoles de acetato sódico, 0'5 milimoles de ácido nítrico acuoso al 70% y 25 mililitros de ácido acético, se mantuvo en reflujo a la presión atmosférica y una temperatura de reflujo de 115°C durante un periodo de 23 horas. Al final del periodo de reacción la mezcla de reacción fué analizada mediante cromatografía gas-líquido. Los resultados obtenidos se indican a continuación.

TABLA I

Expe- rimento nº	compuesto aromático	Productos
20	1 acetato de fenilo	pequeñas cantidades de varios compuestos no identificados.
	2 acetofenona	no hay reacción
	3 metoxibenceno	pequeñas cantidades de varios compuestos no identificados.
25	4 clorobenceno	Total de 0'4 milimoles de orto-clorofenilacetato y para-clorofenil acetato.
	5 nitrogenceno	no hay reacción
	6 naftileno	total de 0'5 milimoles de 1-naftil acetato y 2-naftil acetato.



Los resultados de los experimentos nº 1,2,3 y 5 muestran que los compuestos aromaticos no englobados dentro de la definición de compuesto aromático aquí definida no se pueden utilizar para obtener los productos definidos.

EJEMPLO II

En una serie de experimentos similares se examinaron varios metales del Grupo VIII en cuanto a su capacidad para catalizar la deseada acetoxilación del benceno. En estos experimentos se agitó una mezcla de 1'0 átomo miligramo de cada metal en 25 mililitros de ácido acético contenidos en 20 milimoles de benceno y ácido nítrico acuoso al 70% a la presión atmosférica y temperatura de reflujo. El productos de la reacción fué analizado por cromatografía gas liquido. Como indican los resultados de la Tabla II, los metales nobles y el hierro fueron eficaces pero el níquel fué un catalizador ineficaz.

TABLA II

Experi- mento nº	Tiempo, horas	metal	milimoles de ácido nítrico	milimoles de acetato de fenilo
7	6	platino	1,0	0,13
	22		1,0	0,42
8	6	paladio	1,0	1,43
	22		1,0	1,42
9	6	iridio	1,0	0,42
	22		1,0	1,30
10	6	rutenio	1,0	0,50
	22		1,0	1,37
11	6	rodio	1,0	0,69
	22		1,0	1,23
12	64	hierro	3,0	0,7



TABLA II (Continuación)

Experi- mento nº	Tiempo, horas	metal	milimoles de ácido nítrico	milimoles de acetato de fenilo
5	64	paladio	3,0	2,0
14	64	níquel	3,0	0
15	64	rutenio	3,0	1,5

EJEMPLO III

Se hizo una serie adicional de experimentos en los que 50 mililitros de una solución que contenía 50% en peso de ácido acético, diferentes cantidades de ácido nítrico y diferentes cantidades de paladio se sometieron a reflujo a la presión atmosférica y 85°C, se agitaron y se analizaron por cromatografía gas-liquido. En la Tabla III que sigue se puede ver que se formaron hasta 290 moles de acetato de fenilo por mol de paladio lo que indica que el paladio sirve aquí como catalizador.

TABLA III

Experi- mento nº	Tiempo, horas	Tipo	Paladio milimoles	Milimoles de ácido nítrico	moles de ace- tato de fenilo formados por mol de pala- dio.
20	22	acetato de	0,01	0,33	57
25	46	paladio			76
	118				81
17	22	acetato de	0,01	1,0	160
	46	paladio			270
	118				290
18	22	acetato de	0,01	4,0	250
	46	paladio			240
	118				230



TABLA III (Continuación)

Experi- mento nº	Tiempo, horas	Paladio Tipo	milimoles	Milimoles de ácido nítrico	moles de ace- tato de fenilo formados por mol de pala- dio.
5	22	cloruro de paladio	0,01	1,0	4
	46				10
	118				16
10	22	paladio metal	0,01	1,0	6
	46				14
	118				36
	22	acetato de paladio	0,01	1,0	12
	46				19
	118				22

EJEMPLO IV

15 Se ilustra la necesidad de un ión nitrato o es-
pecies convertibles en ión nitrato, por lo siguiente:
20 milimoles de benceno, acetato de paladio y 25 milimo-
les de ácido acético se mantuvieron a reflujo a la presión
atmosférica y a una temperatura de 115°C. El producto de
20 reacción fué analizado por cromatografía gas-liquido. Los
resultados se tabulan a continuación en la Tabla IV.



TABLA IV

Experimento n°	Aditivo	Milimoles	milimoles de acetato de paladio	milimoles de benceno	Tiempo de reflujo, horas	Resultados basados en paladio acetato de Ienilo bifenilo
22	acetato de plata	5	5	20	24	4 16
23	Dimetilacetamida	140	5	57	64	4 1,5
24	acido sulfurico	10	5	86	88	0 58
25	perclorato mag- nesico	2	2	8	20	0 20
26	acetato amonico	50	5	20	20	0 0
27	trifenilfosfina	10	5	20	20	0 16
28	tirfenilamina	10	5	20	20	0 0
29	agua	12	5	20	20	4 8
30	sulfato amónico	20	5	20	20	0 0
31	ninguno	-	5	20	20	6 10
32	ácido nítrico	10	5	20	20	48 4

TABLA IV

<u>Experimento nº</u>	<u>Aditivo</u>	<u>Milimoles</u>	<u>milimoles de acetato de paladio</u>	<u>milimol benceno</u>
22	acetato de plata	5	5	20
23	Dimetilacetamida	140	5	57
24	acido sulfurico	10	5	86
25	perclorato mag- nesico	2	2	8
26	acetato amonico	50	5	20
27	trifenilfosfina	10	5	20
28	tirfenilamina	10	5	20
29	agua	12	5	20
30	sulfato amónico	20	5	20
31	ninguno	-	5	20
32	ácido nítrico	10	5	20



<u>milimoles de</u> <u>tato de</u> <u>adio</u>	<u>milimoles de</u> <u>benceno</u>	<u>Tiempo de</u> <u>reflujo,</u> <u>horas</u>	<u>Resultados basados en paladio</u> <u>rendimiento de</u>	
			<u>acetato de fenilo</u>	<u>bifenilo</u>
5	20	24	4	16
5	57	64	4	1,5
5	86	88	0	58
2	8	20	0	20
5	20	20	0	0
5	20	20	0	16
5	20	20	0	0
5	20	20	4	8
5	20	20	0	0
5	20	20	6	10
5	20	20	48	4

12 Bis



EJEMPLO V

En el siguiente experimento, que será identificado como el número 33, una mezcla que contenía 13'6 gramos de benzoato de metilo, 1'15 gramos de nitrato de paladio y 100 mililitros de ácido acético se mantuvo a reflujo a la presión atmosférica y temperatura de 115°C durante 20 horas. El producto fué analizado por comparación con muestras auténticas de metil-para-acetoxibenzoato, metil-orto-acetoxibenzoato y metil meta-acetoxibenzoato mediante cromatografía gaseosa y infrarojo y se encontró que contenía 0'7 milimoles de metil para-acetoxibenzoato y 6'3 milimoles de metil metaacetoxibenzoato.

EJEMPLO VI

En matraces de 50 mililitros se colocaron 25 mililitros de una solución que consistía en 50% en peso de benceno y 50% en peso de ácido acético, un milimol de acetato de paladio y cinco milimoles de sal. Después de mantener a reflujo durante 24 horas a la presión atmosférica y a una temperatura de 85°C, se analizó cada sistema por cromatografía gaseosa, se añadieron cinco milimoles de ácido nítrico, después se mantuvo a reflujo durante otras 68 horas, y se analizó de nuevo. La comparación del producto antes y después de la adición de ácido nítrico presentó un notable aumento en la cantidad de acetato de fenilo obtenida. Los resultados se tabulan a continuación en la Tabla V.



TABLA V

Despues de 24 horas de reflujo pero antes de la adición de ácido nítrico

Experimento nº	Sal	acetato de fenilo % en peso	bifenilo % en peso
33	Na ₂ SO ₄	0,04	0,22
34	NaF	0,03	0,15
35	KCN	0	0
36	LiClO ₄	0,02	0,23
37	NaI	0	0
38	NaHPO ₄	0,01	0,08

68 horas de reflujo despues de la adición de ácido nítrico

acetato de fenilo % en peso	bifenilo % en peso	nitrobenceno % en peso
1,29	0,30	0,20
0,43	0,25	0
1,50	0	0
0,46	0,50	0,15
0,54	0	0
0,28	0,18	0



V

68 horas de reflujo despues de la
adición de ácido nítrico

s de reflujo
lición de

bifenilo % en peso	acetato de fenilo % en peso	bifenilo % en peso	nitrobenceno % en peso
0,22	1,29	0,30	0,20
0,15	0,43	0,25	0
0	1,50	0	0
0,23	0,46	0,50	0,15
0	0,54	0	0
0,08	0,28	0,18	0

..
:
:
:
:

111 Bi



EJEMPLO VII

Una mezcla de 1'15 gramos de nitrato de paladio, cinco milimoles de tolueno y 20 mililitros de ácido acético se mantuvo a reflujo durante 20 horas a la presión atmosférica y 116°C. El análisis por cromatografía gaseosa del productos de éste experimento (experimento nº 39) demostró que el rendimiento en tolueno acetoxilado fué de 60% y éste consistía en 11'9 % de meta tolilacetato, 14'4% de para tolil acetato, 15'4% de orto tolil acetato y 58'3% de acetato de bencilo. Se formaron también pequeñas cantidades de p,p'-dimetilbifenilo y otros dímeros de tolueno.

EJEMPLO VIII

En éste experimento (experimento nº 40) una mezcla de 1'58 gramos de benceno, 0'2317 gramos de acetato de paladio, 25 mililitros de ácido propiónico y un milimol de ácido nítrico se mantuvo en reflujo durante 20 horas. El análisis del producto por cromatografía gaseosa detectó 0'76 milimoles de fenil propionato.

EJEMPLO IX

El presente experimento (experimento nº 41) consistió en calentar a la presión atmosférica y 115°C durante un periodo de 68 horas una mezcla de 25 mililitros de ácido acético, 20 milimoles de benceno, un milimol de nitrato sódico y un milimol de acetato de paladio. El análisis por cromatografía gaseosa demostró la presencia en la mezcla de 0'1 % en peso de fenol y 0'1 % en peso de fenil acetato. El fenol procedía de la hidrólisis del fenil acetato.

EJEMPLO X

El presente experimento (experimento nº 42) de-



muestra que el níquel y el cobalto son aquí inoperantes. Una solución de 25 mililitros de 20 milimoles de benceno en ácido acético, tres milimoles de ácido nítrico y un milimol de cobalto metal se mantuvo en reflujo durante 68 horas a la presión atmosférica y 115°C. No se encontró fenil acetato. Se realizó un experimento similar al anterior en el que se empleó un milimol de níquel metal en lugar de cobalto. Tampoco se encontró fenil acetato.

Evidentemente se pueden hacer muchas modificaciones y variaciones de la invención, según se describe anteriormente, sin separarse de ella.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 19 de Diciembre de 1966, bajo el número 602.588 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para preparar un ester de ácido carboxílico de un hidroxilo aromático cuando dicho grupo hidroxilo está sobre el núcleo aromático, caracterizado por calentar un compuesto aromático seleccionado entre el grupo compuesto por un hidrocarburo aromático,



un hidrocarburo aromático halogenado y un ester de un ácido aromático con un reactante seleccionado entre el grupo compuesto por hierro, un metal noble y compuestos de hierro y metal noble en presencia de una sustancia elegida entre el grupo compuesto por iones nitrato y especies convertibles en iones nitrato y un ácido carboxílico.

5 2º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es un hidrocarburo aromático.

10 3º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto aromático es un hidrocarburo halogenado.

15 4º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto aromático es un hidrocarburo clorado.

 5º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto aromático es un ester de un ácido aromático.

20 6º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es benceno.

 7º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es naftileno.

25 8º.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho compuesto aromático es benzoato de metilo.

30 9º.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es una sal de un metal noble.



10^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es la sal de un ácido carboxílico y un metal noble.

5 11^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el hierro.

12^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el platino.

10 13^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el paladio.

15 14^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el iridio.

15^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el rutenio.

20 16^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el rodio.

17^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el acetato de paladio.

25 18^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el cloruro de paladio.

30 19^a.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicho reactante es el nitrato de paladio.

14 FEB.



20º.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 19 en el que la reacción se realiza en presencia de iones nitrato o especies convertibles en iones nitrato.

5 21º.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 19 en el que la reacción se realiza en presencia de ácido nítrico.

10 22º.- Un procedimiento como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 21 en el que la reacción se realiza en un disolvente inerte.

23º.- Un procedimiento para preparar un ester de ácido carboxílico.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

14 FEB. 1968

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaga
P. Elizaga

PSO/.