

348387

P - 37.072

U.S. 602.595

Memoria descriptiva



8 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 DE UN COMPUESTO AROMATICO HIDROXILADO"
(Clase Internacional C07c)

6-2-1968



8 FEB 1968

La invención se refiere a un procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico de un compuesto aromático hidroxilado, en el que dicho grupo hidroxilo está sobre el núcleo aromático y particularmente a un procedimiento para preparar acetato de fenilo.

Es difícil introducir oxígeno en un átomo de carbono del núcleo de un anillo aromático. Según esta invención, se ha comprobado que esto puede hacerse en condiciones suaves, y puede ser preparado un éster de ácido carboxílico de un compuesto aromático hidroxilado, por el procedimiento de calentar un compuesto aromático con una sal de ácido carboxílico de un metal noble.

El reaccionante aromático empleado en la presente invención puede ser un compuesto aromático mononuclear polinuclear, mononuclear sustituido o polinuclear sustituido, en los que dichos sustituyentes tienen uno de sus átomos de carbono unido directamente a un átomo de carbono aromático nuclear, estando desprovisto de hidrógeno dicho átomo de carbono unido de dicho sustituyente. Los ejemplos de estos compuestos aromáticos que pueden ser empleados incluyen el benceno, naftaleno, antraceno, bifenilo, fenantreno, terc-butyl-benceno, clorobenceno, metilbenzoato, para-clorobifenilo, alfa-fenilnaftaleno, 2-feniltiofeno, benzofurano, etc. De éstos, se prefiere el benceno.

Como se ha indicado, el segundo reaccionante empleado en la presente invención es una sal de ácido carboxílico de un metal noble. Así, la parte catiónica de la sal puede ser el platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio. Se prefiere el paladio. La parte anió-

6-2-1968



ca de la sal puede derivarse del grupo de ácidos carboxílicos, de cadena recta y ramificada, que tienen de uno a 40 átomos de carbono, y preferiblemente de dos a seis átomos de carbono. Son ejemplos de estos ácidos carboxílicos el ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, pivalico, octanoico, isooctanoico, benzoico, láurico, esteárico, isobutírico, paratoluico, gamma-clorobutírico, tetracontanoico, fenilacético, ciclohexano carboxílico, crotónico, furoico, heptanoico, eicosanoico, etc. Un ácido preferido es el ácido acético. Los ejemplos de sales de ácidos carboxílicos de metales nobles que pueden ser empleadas en la presente invención incluyen el 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, gamma-clorobutirato de paladio, tetracontanoato de rutenio, fenilacetato de osmio, ciclohexano carboxilato de iridio, crotonato de rodio, furoato de paladio, heptanoato de paladio, eicosanoato de paladio, etc.

Aunque no se pretende limitarse a esta explicación, se supone que la reacción definida de la Memoria implica la reacción del compuesto aromático con la sal de ácido carboxílico de metal noble. Empleando benceno y acetato de paladio como representativos de los dos reaccionantes, se cree que un átomo de hidrógeno del núcleo del benceno es sustituido por un anión de acetato procedente del acetato de paladio, para formar acetato de fenilo. El acetato restante en el acetato de paladio se



combina con el hidrógeno separado del benceno, para formar ácido acético. Al mismo tiempo se forma también paladio metálico. Los compuestos resultantes del procedimiento de-
finido en la presente Memoria incluyen el acetato de fe-
5 nilo, furoato de fenilo, acetato de alfa-naftilo, propio-
nato de beta-naftilo, butirato de 2-antracilo, isooctanoa-
to de para-fenilfenilo, tetracontanoato de 9-fenantrilo,
laurato de p-terc-butilfenilo, para-pivaloxiclorobenceno,
metaacetoxibenzoato de metilo, 4-cloro-4'-fenilacetoxibife-
10 nilo, 1-fenil-4-paratoloxinaftaleno, 2-(meta-acetoxifenil)
tiofeno, 5-acetoxibenzofurano, etc.

Preferiblemente, el compuesto aromático y la sal de ácido carboxílico del metal noble son calentados en presencia de un disolvente que no perturba el transcurso
15 de la reacción y que no reacciona en grado alguno apre-
ciable con los reaccionantes y/o los productos de la mis-
ma. Son ejemplos de estos disolventes los éteres, amidas,
sulfóxidos, cetonas, tales como el metádxio, dimetil
acetamida, dimetil formamida, sulfóxido de dimetilo, ace-
20 tona, etc. No obstante, en una realización preferida, el
disolvente es un ácido carboxílico que corresponde a la
parte aniónica de la sal de ácido carboxílico del metal
noble empleada en la reacción de la presente invención.

El empleo del disolvente especificado de ácido
25 carboxílico es muy ventajoso en el procedimiento de la
presente invención. Como se ha indicado anteriormente,
se cree que el procedimiento da como resultado una reacción
que produce un ácido carboxílico que corresponde a la parte
aniónica de la sal de metal noble. Empleando un ácido
30 carboxílico correspondiente a la parte aniónica de la sal

6-2-1968



del metal noble no se introduce material extraño alguno en el sistema de reacción, y por consiguiente se simplifican los procedimientos de tratamiento y purificación.

Una ventaja aún mayor del empleo del disolvente especificado de ácido carboxílico permite que el procedimiento de la presente invención tenga mayores posibilidades comerciales. Los metales nobles son, naturalmente, caros, y su empleo como reaccionantes no se considera favorable. Su empleo en un procedimiento, tal como se define en la presente invención, podría resultar atractivo siempre que el metal noble pueda ser recuperado y utilizado de nuevo de modo efectivo. El empleo del disolvente de ácido carboxílico especificado en la presente Memoria facilita enormemente la reutilización del metal noble; así, el metal noble obtenido al final de la reacción puede ser calentado con el ácido carboxílico en una atmósfera de oxígeno molecular, para oxidar de nuevo el metal noble hasta formar la sal de ácido carboxílico de metal noble, para ser usada de nuevo en la reacción del compuesto aromático. La oxidación requiere el empleo de un mol de metal noble, dos moles de ácido carboxílico y medio mol de oxígeno molecular, lo que da como resultado la producción de un mol de la sal de metal noble y un mol de agua. El agua puede ser separada de la sal de metal noble de cualquier forma conveniente, por ejemplo por destilación. El procedimiento de oxidación puede implicar una temperatura de aproximadamente 80° a aproximadamente 180°C, una presión de oxígeno de aproximadamente 3'5 a aproximadamente 210 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, y un tiempo de reacción de aproximadamente 0'1 a aproximadamen-



te 100 horas.

En el calentamiento del compuesto aromático definido anteriormente con la sal de metal noble de ácido carboxílico, se requieren proporciones estequiométricas de ambos, aunque se prefiere que haya un exceso del compuesto aromático. El exceso de compuesto aromático es deseable porque aumenta la velocidad de obtención del producto, disminuye la proporción de sobre-oxidación del producto y aumenta la eficiencia de utilización de utilización de la sal de metal noble. En general, y con respecto a la proporción en moles, pueden emplearse de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 1000 moles de compuesto aromático por mol de sal de metal noble, aunque se prefiere emplear de aproximadamente uno a aproximadamente 100 moles de compuesto aromático por mol de la sal de metal noble. La proporción de disolvente empleada puede ser desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1000 moles, y preferiblemente desde aproximadamente uno hasta aproximadamente 50 moles, por mol de compuesto aromático. Deseablemente, la temperatura empleada durante el procedimiento es inferior a la temperatura de descomposición de la sal de metal noble. Así pues, la temperatura no ha de exceder de aproximadamente 200°C y preferiblemente ha de ser inferior a aproximadamente 170°C. Sin embargo, la temperatura ha de ser superior a aproximadamente 50°C, y preferiblemente superior a aproximadamente 100°C. La presión no es crítica, y puede variar entre aproximadamente 0'007 y aproximadamente 700 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, y preferiblemente ha de estar en el intervalo de aproximadamente 0'7 a aproximadamente 70 kilo-

6-2-1968



gramos por centímetro cuadrado manométricos. El tiempo de contacto entre el compuesto aromático y la sal de metal noble puede ser desde aproximadamente 0'1 hasta aproximadamente 1000, y preferiblemente desde aproximadamente una a aproximadamente 100 horas.

Al final del periodo de reacción, el metal noble precipitado puede ser recuperado a partir del producto de reacción de cualquier forma conveniente, por ejemplo por filtración. El disolvente empleado, incluyendo el ácido carboxílico producido de el procedimiento, que en la realización preferida del procedimiento es el mismo que el disolvente, puede ser recuperado a partir del resto del producto de cualquier forma conveniente, por ejemplo por destilación a una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 180°C. Como se ha dicho, y para hacer que el procedimiento sea comercialmente atractivo, el metal noble es oxidado de nuevo en presencia del ácido carboxílico, para formar el reaccionante de la sal de metal noble original.

El procedimiento de esta invención puede ser ilustrado además por medio de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

Durante un periodo de 164 horas fueron sometidos a reflujo 0'005 moles de acetato de paladio, 0'020 moles de benceno, y 0'40 moles de ácido acético, a una temperatura de 115°C y presión atmosférica, El análisis del producto de reacción por cromatografía de gases demostró que se produjeron 5×10^{-4} moles de acetato de fenilo. Además,



y ventajosamente, se obtuvieron también 0.5×10^{-4} moles de bifenilo, un producto aprovechable.

EJEMPLO II

Una mezcla de 0.204 gramos de rodio metálico, 2.56 gramos de naftaleno, 1.81 gramos de acetato cúprico y 24.71 gramos de ácido propiónico, fue sometida a reflujo, a presión atmosférica y a 130°C, durante 68 horas. En el curso de la reacción, se formó in situ acetato de rodio a partir del rodio metálico y el acetato de cobre. El producto fue analizado por cromatografía de gases y se comprobó que contenía 0.05 por ciento en peso de propionatos de alfa y beta-naftilo.

EJEMPLO III

Una corriente gaseosa que constaba de benceno y nitrógeno (la relación de benceno a nitrógeno era de 1:10) se hizo pasar sobre acetato de paladio en forma de gránulos a 165°C. Sobre el lecho de acetato de paladio se hizo pasar aproximadamente un gramo de benceno por dos gramos de acetato de paladio y por hora. La conversión de benceno en acetato de fenilo fue de 0.4 por ciento en peso por paso. No hubo formación ninguna de bifenilo.

Los ejemplos que siguen ilustran la necesidad de trabajar según el procedimiento definido en la presente invención.



EJEMPLO IV

5 Una mezcla de 1'12 gramos de acetato de paladio, 7'4 gramos de tolueno y 100 mililitros de ácido acético, fue sometida a reflujo a presión atmosférica y a 115°C, durante 20 horas. El análisis por cromatografía de gases demostró que se formaron 0'555 gramos de acetato de bencilo, pero no acetato de toluilo ni ningún acetato aromático en que el grupo acetoxi estuviera sobre el anillo.

10

EJEMPLO V

15 Durante un periodo de 164 horas se sometieron a reflujo 0'005 moles de cloruro de paladio, 0'020 moles de benceno y 0'40 moles de ácido acético, a una temperatura de 115°C y presión atmosférica. El análisis del producto por cromatografía de gases demostró que no se había formado nada de acetato de fenilo. Sin embargo, el ocho por ciento en peso del producto de reacción era bifenilo.

20

EJEMPLO VI

25 Durante un periodo de 164 horas fueron sometidos a reflujo 0'005 moles de polvo de paladio metálico finamente dividido, 0'020 moles de benceno, y 0'40 moles de ácido acético, a una temperatura de 115°C y presión



atmosférica. El análisis del producto de reacción por cromatografía de gases demostró que no hubo formación de acetato de fenilo, ni de bifenilo.

5 El obvio que pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de la invención, tal como ha sido descrita anteriormente en la Memoria, sin separarse de la misma.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Diciembre de 1966 nº 602.595, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

20 1.- Un procedimiento para preparar un éster de ácido carboxílico de un compuesto aromático hidroxilado, en el que dicho grupo hidroxilo está sobre el núcleo aromático, caracterizado por calentar un compuesto aromático, seleccionado del grupo que consta de compuestos aromáticos mononucleares, polinucleares, y mononucleares sustituidos y polinucleares sustituidos en los que dicho sustituyente tiene uno de sus átomos de carbono
25 unido directamente a un átomo de carbono del núcleo aro-

6-2-1968



mático, estando desprovisto de hidrógeno dicho átomo de carbono unido de dicho sustituyente, con una sal de ácido carboxílico de un metal noble.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho reaccionante aromático es un hidrocarburo aromático mononuclear.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho reaccionante aromático es benceno.

10 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha sal de metal es una sal de ácido carboxílico de paladio.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha sal de metal es una sal de ácido carboxílico de platino.

15 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que dicha sal de metal es una sal de ácido carboxílico de rodio.

20 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha sal de metal es acetato de paladio.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha sal de metal es acetato de rodio.

25 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en el que la reacción es llevada a cabo en un disolvente de ácido carboxílico.

10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en el que la reacción es llevada a cabo en ácido acético.

30 11.- Un procedimiento para preparar un éster



de ácido carboxílico de un compuesto aromático hidroxilado.

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

5

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 FEB. 1968

Alberto de Elzaberr
F. P. P.

6-2-1968

IAG/