

355416

P-38.884

C-6808-J

Memoria descriptiva



27 AGO 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR 5-ETILIDENOBIICLO (2.2.1)-HEPT-2-ENO" (Clase Internacional 007c).

23.8.1968

**POOR
QUALITY**



Este invento concierne a un nuevo procedimiento catalítico para la producción de 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno.

5 Las diolefinas no conjugadas cuyos dobles enlaces tienen reactividad desigual son útiles como termonómeros en la producción de cauchos o elastómeros terpoliméricos de etileno y propileno. Se desea la reactividad desigual con el fin de hacer posible producir el terpolímero a través del doble enlace más reactivo y dejar disponible el doble enlace menos reactivo para la subsiguiente
10 etapa de vulcanización. Entre las patentes que conciernen a este problema se pueden mencionar: la USA 3.000.866, la USA 3.063.973, la USA 3.093.620, la USA 3.093.621, la USA 3.151.173 y la británica 880.904.

15 Una de las estructuras interesantes es la de los compuestos del tipo de alcoholideno-norborneno de la fórmula general:



20 en que R es un radical alcoholideno divalente con al menos dos átomos de carbono y en que el 5-etilideno-bicyclo[2.2.1]hept-2-eno es el primer miembro de la serie. La producción de dichos compuestos a partir de 2-alcoholbicyclo[2.2.1]hept-2,5-dienos ha sido descrita por J.L. Nyce en la patente USA 3.151.173.

25 Se ha encontrado ahora que se puede producir 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno por la isomerización catalítica de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno con ciertos catalizadores específicos. El 5-vinilbicyclo[2.2.1]

21



hept-2-eno es un compuesto conocido que se prepara con facilidad por la reacción de Diels-Alder de ciclopentadieno con butadieno.

5 Los catalizadores utilizados en el procedimiento de este invento son los carbonilos de hierro, los carbonilos de cobalto, y las composiciones complejas de catalizador obtenidas por la reducción de sales de cobalto y de hierro con un compuesto de hidrocarbilaraluminio, preferiblemente un compuesto de alcoholaluminio. La isomerización puede llevarse a cabo en la ausencia o en la presencia de un diluyente orgánico inerte tal como pentano, hexano, heptano, octano, díclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, queroseno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno y similares.

10 Entre los compuestos de carbonilo apropiados se encuentran dicobalto-octacarbonilo, tetracobalto-octacarbonilo, hierro-tetracarbonilo, hierro-pentacarbonilo, hierro-nonacarbonilo, y similares.

15 Sales apropiadas de hierro y de cobalto incluyen las sales orgánicas y las inorgánicas. Las sales preferidas son aquéllas que son solubles en cierto grado en el sistema de reacción, ya que proporcionan una reacción más rápida. Como ilustrativas de estas se pueden mencionar: acetilacetato férrico, acetilacetato ferroso, acetato ferroso, benzoato férrico, bromuro ferroso, bromuro férrico, carbonato ferroso, los cloruros, fluoruros y yoduros de hierro, citrato férrico, maleato férrico, lactato ferroso, nitrato ferroso, nitrato férrico, oxalato ferroso, sulfato ferroso, sulfato férrico, tartrato ferroso, oleato ferroso, oleato férrico, y similares; acetilaceto-



nato cobáltico, 2-etil-hexanoato de cobalto, cloruro cobaltoso, acetato cobaltoso, acetato cobáltico, benzoato cobaltoso, los bromuros, fluoruros, yoduros y cloruros de cobalto, bromato cobaltoso, carbonato cobaltoso, cromato cobaltoso, citrato cobaltoso, ferricianuro cobaltoso, formiato cobaltoso, hidróxido cobáltico, linoleato cobaltoso, oleato cobaltoso, oxalato cobaltoso, palmitato cobaltoso, sulfato cobaltoso, sulfato cobáltico, tartrato cobáltico, cloruro de diamino-cobalto divalente, cloruro de hexamino-cobalto divalente, cloruro de hexamino-cobalto trivalente, y similares.

Los compuestos apropiados de hidrocarbilarumínio utilizados para reducir las sales de cobalto y de hierro son bien conocidos y se utilizan generalmente para la preparación de catalizadores de polimerización. Estos compuestos incluyen los compuestos de tri-hidrocarbilarumínio, los halogenuros de hidrocarbilarumínio, y los hidruros de hidrocarbilarumínio. Entre los compuestos apropiados de hidrocarbilarumínio se encuentra los que tienen al menos un enlace de aluminio a carbono, tales como los compuestos de trialcoholaluminio, los compuestos de triarilarumínio, los hidruros de dialcoholaluminio, los hidruros de diarilarumínio, los halogenuros de dialcoholaluminio, los halogenuros de diarilarumínio, los halogenuros de dialcoholaluminio, los halogenuros de diarilarumínio, los halogenuros de alcoholarilarumínio, los dihidruros de monoalcoholaluminio, los dihidruros de monoarilarumínio, los dihalogenuros de monoalcoholaluminio, los dihalogenuros de monoarilarumínio, y similares. Como ilustrativos de estos se pueden mencionar trimetilaluminio, trietilalumi-



5 nio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, tri-
 octilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tri-
 bencilaluminio, trifenilaluminio, tritolilaluminio, tri-
 naftilaluminio, hidruro de dimetilaluminio, hidruro de
 diisobutilaluminio, hidruro de dihexilaluminio, hidruro
 de didecilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro
 de diisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio, cloruro
 de difenilaluminio, cloruro de ditolilaluminio, hidruro
 10 de difenilaluminio, hidruro de dixililaluminio, hidruro
 de dinaftilaluminio, monohidruro de metilfenilaluminio,
 monohidruro de metilfenilaluminio, monohidruro de etil-
 naftilaluminio, monocloruro de etilnaftilaluminio, dihi-
 druro de metilaluminio, dihidruro de etilaluminio, dihi-
 15 druro de isobutilaluminio, dihidruro de octilaluminio,
 dihidruro de dodecilaluminio, dicloruro de metilaluminio,
 dicloruro de etilaluminio, dibromuro de etilaluminio, di-
 cloruro de isobutilaluminio, dicloruro de decilaluminio,
 dihidruro de fenilaluminio, dihidruro de tolilaluminio,
 20 dihidruro de naftilaluminio, dicloruro de fenilaluminio,
 dicloruro de naftilaluminio y similares. También son apro-
 piados sus complejos, tales como los tetraalcoholes de alu-
 minio, y metal alcalino e hidruros de alcohilo, tales co-
 mo por ejemplo tetraalcoholes de litio y aluminio, tetra-
 25 alcoholes de sodio y aluminio, hidruro de trialcohilo, so-
 dio y aluminio y similares.

Para producir las composiciones de catalizador
 complejo de hierro y de cobalto reducido se prefiere te-
 ner al menos cantidades estequiometricas de la sal de hierro
 o de la sal de cobalto y del compuesto de hidrocarbilo alu-
 30 minio con el fin de que se pueda utilizar completamente



la sal de hierro o de cobalto; preferiblemente, se utiliza un pequeño exceso del compuesto de hidrocarbilaraluminio para reducir la sal de hierro o de cobalto a su forma catalíticamente activa.

5 La concentración del hierro carbonilo o cobalto carbonilo puede variar desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 partes en peso basado en el peso de 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno-cargado; preferiblemente, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5
10 partes en peso.

 La concentración total de la sal del hierro o de la sal de cobalto más el compuesto de hidrocarbilaraluminio reductor varía también desde un total de aproximadamente 0,1 partes hasta aproximadamente 10 partes en
15 peso. Desde luego, esta concentración total está compuesta por los dos componentes, preferiblemente, aunque no necesariamente, en al menos cantidades estequiométricas tal como se ha indicado previamente; sin embargo, no es crítica la proporción de cada componente. La cantidad de sal
20 de cobalto o de sal de hierro puede variar desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10 partes en peso, preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta 2 partes por 100 partes en peso de 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno; la cantidad de compuesto de hidrocarbilaraluminio es
25 deseablemente al menos una cantidad de estequiométrica y puede variar desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 10 partes en peso, preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso de 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno.

30 La isomerización se lleva a cabo a una tempera-



tura elevada desde aproximadamente 75°C hasta aproxima-
damente 200°C. Sin embargo, a causa de las reacciones com-
petitivas (por ejemplo transposición de 5-vinilbicyclo
2.2.1-hept-2-eno a 4,5,8,9-tetrahidroindeno) a tempera-
5 turas superiores, se prefiere trabajar por debajo de
aproximadamente 180°C, preferiblemente entre aproximada-
mente 80°C y aproximadamente 180°C, y lo más preferible-
mente desde aproximadamente 120° hasta aproximadamente
170°C. La reacción puede llevarse a cabo de forma conti-
10 nua o de una manera discontinua. La presión puede ser la
atmosférica, pero se prefiere una presión superior a la
atmosférica con el fin de mantener en la fase líquida a
los reaccionantes y productos. A la finalización del perío-
do de reacción, el 5-etilidenobicyclo/2.2.1/hept-2-eno es
15 recuperado por procedimientos convencionales, por ejemplo
por destilación fraccionada.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar
adicionalmente este invento.

Ejemplo 1. - Un matraz de reacción fué equipado
20 con agitador y condensador de reflujo y se añadieron 87g
de 5-vinilbicyclo/2.2.1/hept-2-eno y 1 g de acetilaceto-
nato cobáltico. El matraz fué purgado con nitrógeno y se
añadieron 2 ml de triisobutilaluminio por debajo de la su-
perficie del líquido. El contenido fué calentado rápida-
25 mente hasta una temperatura de reflujo de 144°C y se toma-
ron muestras periódicamente y fueron analizadas por cromatografía en fase de vapor para determinar el grado en que
había tenido lugar la isomerización a 5-etilidenobicyclo
2.2.1-hept-2-eno. Se encontró que la isomerización para
30 formar 5-etilidenobicyclo/2.2.1/hept-2-eno había avanzado



hasta el grado de 74% al final de 1/4 horas, después de 1/2 hora hasta el grado de 84%; después de 1 hora hasta el grado de 90% después de 2 horas hasta el grado de 94% y después de 3 horas hasta el grado de 96% de los materiales destilables. Al final del período de 3 horas después de destilación completa, quedaba un residuo de 13 g de productos de alto punto de ebullición.

5

Ejemplo 2.- Se repitió la reacción del Ejemplo 1 a una temperatura que no pasaba de 120°C. Después de 5,5 horas, 90% del material destilable era 5-etilideno-biciclo[2.2.1]-hept-2-eno y 10% era 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno. El residuo consistía en 15 g de productos de alto punto de ebullición.

10

Ejemplo 3.- Se repitió la reacción del Ejemplo 1 utilizando 4 ml de triisobutilaluminio para preparar el complejo de catalizador. Después de 3 horas, la proporción de 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno a 5-etilideno-biciclo[2.2.1]-hept-2-eno era de 6:94, y el residuo de alto punto de ebullición, después de la destilación, pesaba 17 g.

15

Ejemplo 4.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se utilizaron en la reacción de isomerización 5 ml de solución de naftenato de cobalto que contenía 6% de cobalto y 4 ml de triisobutilaluminio. Después de 4 horas a una temperatura de reflujo de 141-148°C, la proporción de 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno a 5-etilideno-biciclo[2.2.1]-hept-2-eno era de 3:97.

20

Ejemplo 5.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, el 5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno fue isomerizado a una temperatura de reflujo de aproximadamente 141 - 148°C utilizando en el complejo de catalizador

25

30



5 ml de una solución en tetralina de 2-etilhexanoato de cobalto que contenía 6% de cobalto y 4 ml de triisobutilaluminio. Al final de un período de reacción de 2 horas, la proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilideno-bicyclo[2.2.1]hept-2-eno recuperado era de 3:97.

Ejemplo 6.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, el 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno fué isomerizado utilizando como composición de catalizador una mezcla de 4 ml de triisobutilaluminio y 1 g de cloruro cobaltoso anhidro. Después de un período de reacción de 4 horas, la proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilideno-bicyclo[2.2.1]hept-2-eno era de 26:73.

Ejemplo 7.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, el 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno fué isomerizado utilizando como composición de catalizador una mezcla de 4 ml de trietilaluminio y 1 g de acetilacetato cobáltico. Al final de un período de reacción de 4 horas, la proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno era de 28:71.

Ejemplo 8.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se isomerizó 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno utilizando como composición de catalizador 4 ml de triisobutilaluminio y 1 g de acetilacetato férrico. Al final de 2 horas, la proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno en el producto de reacción era de 88:12.

Ejemplo 9.- De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 8, se isomerizó 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-



5 eno utilizando acetilacetato ferroso en lugar de acetilacetato férrico. Después de 2 horas, la proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilideno-bicyclo[2.2.1]hept-2-eno en el producto de reacción recuperado era de 91:9.

Los ejemplos 8 y 9 muestran que se pueden utilizar sales de hierro como uno de los componentes de la composición de catalizador, pero que éstas no son tan eficaces como las sales de cobalto.

10 Ejemplo 10.- Un matraz de reacción fué cargado con 60 g de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno y se añadieron 4 ml de triisobutilaluminio en benceno y 1 ml de acetilacetato cobáltico en benceno. Se dejó reposar a la mezcla a la temperatura ambiente durante 1,5 horas; 15 no se encontró ninguna evidencia de isomerización al final de este período. Acto seguido, la mezcla fué calentada a 80°C durante 25,75 horas y fué destilada fraccionadamente. Se encontró que la proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilideno-bicyclo[2.2.1]hept-2-eno era de 88:12. 20

Este ejemplo muestra que tendrá lugar alguna isomerización a 80°C pero que la extensión de la misma no era satisfactoria comercialmente.

25 Ejemplo 11.- Un matraz de reacción fué cargado con 25 g de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno y 5 ml de una solución al 15% de dicobalto-octacarbonilo en tolueno. Después de calentar durante 5 horas a 120°C no se observó isomerización. Se añadieron 2 ml adicionales de solución de dicobalto-octacarbonilo y se continuó el calentamiento durante un total de 22 horas. La proporción 30



de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno al final de este período de tiempo, era de 85:15.

5 Ejemplo 12. - Un autoclave oscilante de 1 litro
fue cargado con 100 g de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno
y 20 ml de una solución al 15% de dicobalto-octacarboni-
lo en tolueno. El autoclave fue puesto bajo presión con
hidrógeno y fue calentado hasta 120°C durante 1 hora. El
autoclave fue enfriado y la mezcla de reacción fue des-
10 tilada fraccionadamente. La proporción de 5-vinilbicy-
clo[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilideno-bicyclo[2.2.1]hept-2-eno
era de 72:28.

15 Ejemplo 13. - Un autoclave fue cargado con 100 g
de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno y 5 ml de hierro-pen-
tacobarbonilo y fue calentado a 120°C durante 2 horas. La
proporción de 5-vinilbicyclo[2.2.1]hept-2-eno en la mez-
cla de productos era de 91:9.

20 Los ejemplos 11 a 13 muestran que los compues-
tos de hierro carbonilo y cobalto carbonilo son cataliza-
dores apropiados para la isomerización de 5-vinilbicyclo
[2.2.1]hept-2-eno a 5-etilidenobicyclo[2.2.1]hept-2-eno,
aunque no son tan eficaces como lo son las composiciones
complejas producidas por la reducción de las sales de co-
balto con un compuesto de hidrocarbilaraluminio.

25



- REIVINDICACIONES -

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:

5 1.- Un procedimiento para producir 5-etilideno-
biciclo[2.2.1]-hept-2-eno, que comprende las operacio-
nes de poner en contacto a una temperatura elevada, des-
de aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 200°C, -
5-vinilbiciclo[2.2.1]-hept-2-eno con 0,1 a 10 partes de
10 una composición de catalizador seleccionada del grupo
que consiste en: (a) un complejo de un miembro seleccio-
nado del grupo que consiste en sales de cobalto y sales
de hierro y un compuesto de hidrocarbilaraluminio, y (b)
un carbonilo seleccionado del grupo que consiste en car-
15 bonilos de hierro y carbonilos de cobalto; y separar el
5-etilidenobiciclo[2.2.1]-hept-2-eno producido.

2.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el catalizador es un carbonilo de hierro.

20 3.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el catalizador es un carbonilo de cobalto.

4.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el complejo catalizador es un producto de reac-
ción de una sal de cobalto con un compuesto de hidrocar-
bilaraluminio.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación -



1, en que el complejo catalizador es el producto de --
reacción de una sal de hierro con un compuesto de hidro-
carbilaraluminio.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el catalizador es dicobalto-octacarbonilo.

7.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el catalizador es hierro-pentacarbonilo.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el complejo catalizador es un producto de reac-
ción de acetilacetato cobáltico con triisobutilalumi-
nio.

15 9.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el complejo catalizador es un producto de reac-
ción de 2-etilhexanoato de cobalto con triisobutilalumi-
nio.

10.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el complejo catalizador es el producto de reac-
ción de acetilacetato cobáltico con trietilaluminio.

20 11.- Un procedimiento para producir 5-etilide-
nobiciclo(2.2.1)-hept-2-eno.

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

La presente Memoria consta de trece hojas es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

30 AGO. 1969

28-8-69/RTA.- -