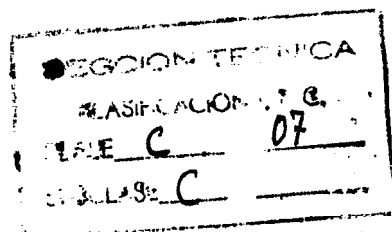


Case B.39



363.094

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



por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS BICARBOXI-  
LICOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON  
S.p.A., residente en MILAN (Italia) Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos acíclicos a partir de hidrocarburos diénicos.

- Se conoce ya una serie de procedimientos para la
5. preparación de ácido adípico a partir del butadieno. Estos procedimientos pueden efectuarse según métodos químicos o electroquímicos. Entre los primeros, unos cuantos procedimientos prevén la reacción del butadieno con monóxido de carbono y agua, en presencia de bases y de catalizadores
  10. constituidos por compuestos de cobalto. Otro procedimiento

**POOR  
QUALITY**



prevé la condensación del butadieno con furfural y agua, para formar una lactona, que a continuación se hidrogena catalíticamente y luego se oxida en presencia de catalizadores.

5. Los procedimientos electroquímicos prevén, por el contrario, la electrolisis de soluciones de butadieno saturadas en disolventes orgánicos, para obtener ácido hexendioico (ácido dihidromucónico), que luego se hidrogena para convertirlo en ácido adípico.
10. Ambos tipos de procedimientos adolecen de considerables inconvenientes y desventajas. En el caso de los procedimientos químicos, cuando se parte de monóxido de carbono, agua y butadieno, se hace necesario actuar a temperatura elevada y con grandes presiones, para obtener rendimientos industrialmente aceptables respecto al butadieno; por otra parte, la síntesis a partir de butadieno y furfural es muy complicada y los rendimientos definitivos son bastante bajos.

Los procedimientos electroquímicos, además de la
20. baja productividad específica, típica de esta clase de procesos, adolece del inconveniente de un considerable dispendio de energía, relacionado con la escasa producción de tensión, lo que, además, implica también dificultades considerables respecto a la transferencia de calor.
25. Por último, es indispensable actuar en presencia



de una substancia donadora de protones en la extensión requerida por la estequiometría de la reacción. La presencia de tales substancias conduce a reacciones secundarias, que contribuyen a disminuir el rendimiento de ácido hexandiólico.

5. Así pues, objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos acíclicos a partir de hidrocarburos diénicos, y del butadieno en particular, según un método que está exento de las desventajas y los inconvenientes relacionados con los procedimientos que se han mencionado antes.
- 10.

Este objeto, y otros todavía, se logran por el procedimiento según este invento, en virtud del cual se preparan ácidos carboxílicos acíclicos partiendo de hidrocarburos diénicos,  $\text{CO}_2$  y una amalgama de un álcali o metal alcalinotérreo, según un procedimiento de etapas múltiples.

15. La primera etapa del procedimiento según este invento comprende la formación de una mezcla constituida en esencia por las sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos dicarboxílicos insaturados, pasando por la reacción de los reactivos indicados antes y actuando en un medio que comprende un disolvente orgánico inerte y anhidro.
- 20.

- La segunda etapa del procedimiento según este invento comprende separar de la mezcla reaccional el ácido o los ácidos insaturados que se desean, en estado puro, pasando por operaciones sucesivas bien conocidas por los
- 25.



expertos en la materia.

La tercera etapa incluye, por último, la hidrogenación, según métodos conocidos, del ácido dicarboxílico insaturado purificado, con lo cual se obtiene el ácido dicarboxílico saturado.

5.

Más particularmente, según este invento, en el caso de la preparación de ácido adípico, se mezcla con  $\text{CO}_2$  una solución de butadieno en un disolvente orgánico anhidro, ventajosamente en presencia de sustancias especiales con función de promotores, y se pone en contacto la mezcla con la amalgama de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Se obtiene así una masa reaccional turbia, que contiene principalmente, como producto de la conversión del butadieno, la sal alcalina o alcalinotérrea del ácido hexendioico, el cual más tarde, separado de la masa reaccional, es transformado por acidificación en ácido hexandioico según las técnicas usuales, bien conocidas por los expertos en la materia.

10.

15.

El ácido hexandioico así obtenido se purifica luego por extracciones repetidas con un disolvente orgánico volátil y a continuación por cristalización en agua de los extractos evaporados.

20.

Por último, el ácido hexandioico puro así obtenido se convierte en ácido adípico por hidrogenación en una solución acuosa, de la que, por evaporación, puede obtenerse el ácido adípico. Alternativamente, la hidrogenación puede efectuarse de modo directo sobre la sal de ácido hexendioico

25.



antes de los tratamientos de acidificación, purificación y separación. En estas condiciones, se reduce notablemente o se evita por completo la formación de polímeros de butadieno, que por lo general son fuente de notables dificultades.

5. Las ventajas más evidentes aportadas por el procedimiento de este invento son:
- a) uso de reactivos de coste bajo,
  - b) uso de equipo sencillo y barato,
  - c) condiciones de reacción de caracter particularmente suave, que permiten un consumo bajo de energía, y
  - d) gran selectividad de la reacción formadora de la sal de ácido hexendioico.
- 10.

Aunque el procedimiento de este invento se describe siempre haciendo particular referencia a la preparación del ácido adípico a partir de butadieno, debe entenderse que el mismo procedimiento se aplica también provechosamente a la preparación de otros ácidos dicarboxílicos acíclicos a partir de otros hidrocarburos diénicos, como el pentadieno, el 1,3-isopreno, el 2,3-dimetil-butadieno, etc.

- 15.
20. El procedimiento según este invento, por lo que atañe a la primera etapa, se efectúa en un medio de reacción que comprende un disolvente inerte y anhidro, capaz de mantener el butadieno en solución.

25. Estos disolventes pueden elegirse entre una amplia gama de compuestos.



Particularmente aptas para este invento han demostrado ser las substancias que resisten a la acción reductora de la amalgama de metal alcalino.

Con meros fines de ejemplificación, cabe citar

5. las clases siguientes de compuestos: hidrocarburos saturados, amidas acíclicas substituidas, nitrilos saturados, lactamas simples o substituidas, sulfonos, sulfóxidos, éteres, ésteres fosfóricos, carbonatos orgánicos y derivados nitro y nitrosos alifáticos y cicloalifáticos.
10. Como ejemplos específicos de los disolventes, cabe citar las substancias siguientes: hidrocarburos saturados, como el iso-octano, el n-octano, el n-heptano, el éter de petróleo, el hexano, el ciclohexano, la deca-hidronaftalina y similares; las amidas acíclicas substituidas,
15. como N-dimetilformamida, la N-metilacetamida, la hexametilfosfotriamida y similares; las lactamas, como la pirrolidona, la N-metilpirrolidona, la N-ciclo-hexilpirrolidona, la etilen-bis-pirrolidona, la valerolactama, la caprolactama, la etileaprolactama y similares; los nitrilos, como el
20. acetonitrilo, el propionitrilo, el benzonitrilo y similares; las sulfonas y los sulfóxidos, como el sulfóxido de dimetilo, el sulfolano, el sulfonal, el sulfóxido de difenilo, la difenilsulfona y similares; los éteres, como el éter metiletílico, el éter dietílico, el éster metil-n-propílico,
25. el éter metilisopropílico, el éter dimetílico de



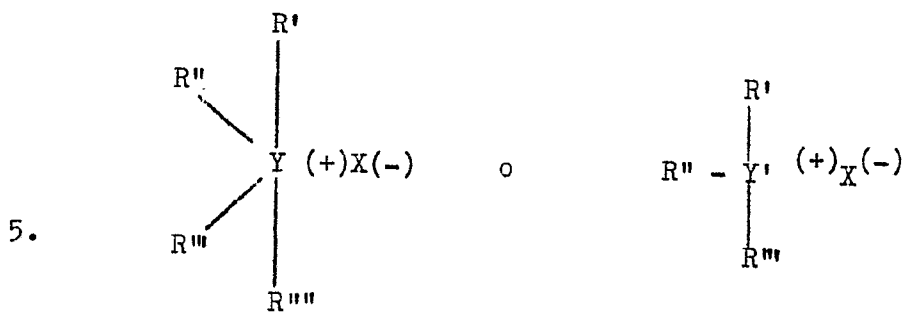
- trimetilenglicol, el dioxano, el acetato de éter monometílico de etilenglicol, el tetrahidrofurano y similares; los carbonatos orgánicos, como el carbonato de dietilo, el carbonato de etileno, el carbonato de propileno y similares;
5. los ésteres fosfóricos, como el fosfato de trimetilo, el fosfato de trietilo, el fosfato de tributilo normal, el fosfato de dimetil-butilo normal, el fosfato de metildietilo y similares; y los derivados nitro y nitrosos, como el nitrometano, la nitroso-dimetilamina y similares. Todos
10. estos disolventes pueden emplearse solos o en mezclas recíprocas adecuadas.

- El procedimiento según este invento se efectúa actuando en un medio reaccional que comprende un disolvente orgánico inerte y anhidro, del tipo que se ha descrito
15. antes, y también, con ventaja, promotores particulares constituidos por sales de cationes que contienen grupos orgánicos o por sales de litio, como el cloruro de litio. Dichos promotores se usan en cantidades que varían dentro de amplios límites. Se obtienen buenos resultados con dichos
20. promotores en cantidades superiores a 0,001 partes en peso por 100 partes en peso de disolvente. El límite superior depende de la naturaleza del propio promotor y por lo general está fijado por la solubilidad del promotor de que se trate en el medio de reacción.

25. Particularmente aptas para este fin han resultado

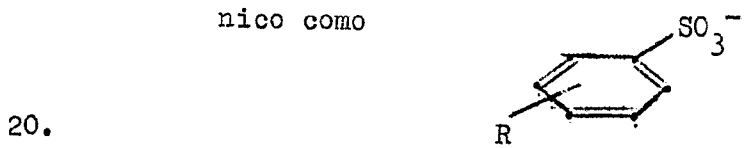


ser las sales de onio del tipo:



donde:

- Y es nitrógeno o fósforo;
- 10. Y' es oxígeno o azufre;
- R', R'', R''' y R''', iguales o diferentes entre sí, pueden ser radicales de alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo o alquileno que contienen uno o más heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno o azufre;
- 15. X es un halógeno, como flúor, cloro, bromo y yodo, un grupo SO<sub>4</sub> o un anión de un ácido sulfónico orgánico como



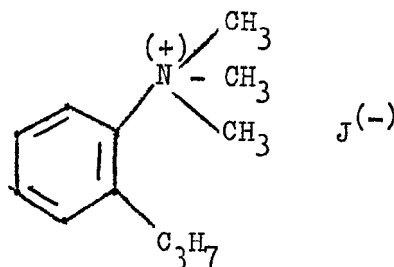
donde

- R es un alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, el anión de un ácido carboxílico, CNS<sup>-</sup>, CNO<sup>-</sup>, etc.



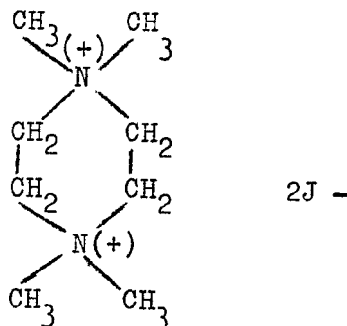
- Con fines estrictos de ejemplificación cabe citar los compuestos siguientes: p-toluensulfonato de tetrametilamonio, p-toluensulfonato de metiltributilamonio, p-toluensulfonato de trietilmetilamonio, bromuro de tetrametilamonio, bromuro de trimetilcetilamonio, bromuro de trimetilciclopentilamonio, cloruro de trimetiletilamonio, cloruro di-estearil-dimetilamonio, yoduro de trimetil-(1-fenil-2-propil)-amonio,

10.



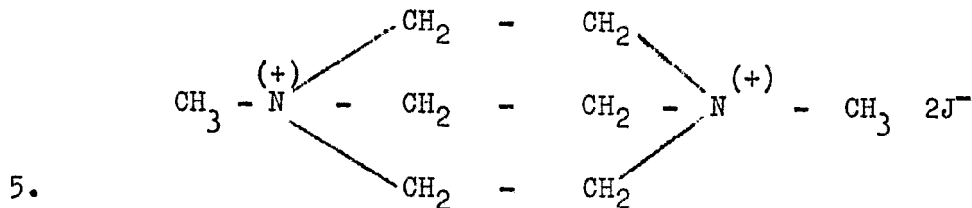
15. yoduro de N,N,N',N'-tetrametilpiperacina

20.





yoduro de N,N'-dimetiltriethylendiamonio



10. yoduro de trimetil-(p-tolil)-amonio, yoduro de N-dimetilmorfolina, naftalensulfonato alfa o beta de tetrametilamonio, fosfato de benciltriethylamonio, tiocianato de benciltrimetilamonio, yoduro de N-metil-N-etilpiperidina, fluoruro de tetrabutylamonio, acetato de trimetilciclohexilamonio, yoduro de tetrametilfosfonio, etc.

15. El procedimiento según este invento se realiza a temperaturas que varían desde -40°C hasta +200°C. Se logran resultados particularmente satisfactorios actuando a temperaturas entre -5°C y +100°C.

El procedimiento según este invento se realiza manteniendo los reactivos gaseosos bajo presiones parciales que varían desde 0,01 hasta 100 atmósferas.

20. Se prefiere actuar con butadieno u otros hidrocarburos bajo presiones parciales que varían de 0,01 a 50 atmósferas, y con CO<sub>2</sub> a presiones parciales que varían dentro de un amplio intervalo, según las condiciones opera-



tivas, a ser posible en presencia de un gas inerte.

El procedimiento según este invento se realiza utilizando una amalgama de un metal alcalino o alcalinotérreo (como, por ejemplo, sodio, potasio, rubidio, cesio, litio, calcio, estroncio y bario).

5.

La concentración en metal activo puede variar dentro de amplios límites. Se logran resultados particularmente favorables con concentraciones de metal alcalino que varían de 0,01 a 1%, pero preferentemente de 0,05 a 0,5%, partes en peso.

10.

Según una modalidad preferida de realización de este invento, la solución del promotor en un disolvente orgánico anhidro e inerte, del tipo que se ha descrito antes, se mezcla primeramente al butadieno y luego se satura con  $\text{CO}_2$ . A la solución resultante se mezcla después rápidamente y con agitación la amalgama del metal alcalino. Se prosigue la agitación mientras se mantiene constante la presión del  $\text{CO}_2$  hasta el agotamiento completo de la amalgama.

15.

La amalgama agotada se descarga luego del recipiente de reacción y se centrifuga la masa reaccional, que a continuación se lava repetidamente con  $\text{CHCl}_3$ .

20.

Se seca el residuo, se le disuelve en la cantidad mínima de ácido clorhídrico concentrado y a continuación se le extrae repetidamente con éter etílico. Se combinan los extractos etéreos, se evaporan y se someten a hidrogenación, con lo cual se obtiene una mezcla de ácidos que contiene

25.



gran porcentaje de ácido adípico.

Alternativamente, después de los tratamientos con  $\text{CHCl}_3$ , se seca el residuo, se le disuelve en la cantidad mínima de agua, se le hidrogena y a continuación se le extrae rápidamente con éter etílico. Se combinan los extractos etéreos, se acidifican con ácido clorhídrico concentrado, se evaporan y a continuación se secan, para obtener una mezcla de ácidos que contiene gran porcentaje de ácido adípico.

- 5.
10. Otras características y ventajas relacionadas con este invento resultarán todavía evidentes de los ejemplos que siguen, los cuales se dan meramente con fines ilustrativos y no implican limitación.

#### EJEMPLO 1

15. En un matraz de tres cuellos y 250 cc de capacidad, provisto de agitador, tubo de admisión para el  $\text{CO}_2$ , tubo para la introducción de la amalgama y tubo de descarga en el fondo, se introdujeron 100 g de una solución de paratoluensulfonato de tetraetilamonio (3% en peso) en N-metil-pirrolidinona.
20. Se saturó luego esta solución, a  $25^\circ\text{C}$ , con butadieno-1,3 (14,6% en peso).

Mientras se mantenía agitada esta solución, se la saturó, a la temperatura y la presión del ambiente, con  $\text{CO}_2$ .



Luego se le mezclaron rápidamente 2 kg de amalgama de sodio al 0,1% en peso,

5. Con agitación continua, se introdujo  $\text{CO}_2$  para mantener la presión a un valor que correspondiera al de la presión atmosférica hasta el agotamiento completo de la amalgama.

10. A continuación se descargó la amalgama agotada, se centrifugó la lechada y se lavó ésta repetidamente con  $\text{CHCl}_3$ . Luego se secó el residuo, se le disolvió en la cantidad mínima de ácido clorhídrico concentrado y se le extrajo por tres veces con éter etílico.

15. Los extractos etéreos, combinados y evaporados, dieron 1,75 g de ácido beta-gamma-dihidromucónico (demostrado por el espectro infrarrojo y el espectro de resonancia magnética nuclear del producto de la hidrogenación), el cual dió, por hidrogenación, 1,775 g de ácido adípico.

#### EJEMPLOS 2 a 6

En la tabla I, que aparece más adelante, se exponen los resultados de estos Ejemplos.

20. El hidrocarburo diénico utilizado en todos los casos fue el butadieno-1,3.

La metodología que se siguió fue la misma que se ha descrito para el Ejemplo 1.



En el Ejemplo 5, en lugar de efectuar primeramente la saturación del disolvente con el butadieno, se hizo burbujear continuamente este último en mezcla equimolar con CO<sub>2</sub>, al promedio de 5 litros por hora, en el disolvente (dimetilformamida), al que se había añadido la sal amónica cuaternaria (paratoluensulfonato de tetraetilamonio).

En el Ejemplo 6 se utilizó una amalgama de litio al 0,035%.

Las sales alcalinas obtenidas por el tratamiento de la lechada de reacción, según cuanto se ha descrito en el Ejemplo 1, se disolvieron en la cantidad mínima de ácido clorhídrico concentrado, se extrajeron continuamente con éter etílico y a continuación se hidrogenaron. Los productos de hidrogenación, acidificados, conducen a una mezcla que contiene ácido adípico en gran cantidad. Para determinar la selectividad de la reacción respecto a la formación de ácido adípico, se siguió el procedimiento siguiente:

- a) Se determinó el grado de insaturación total de la mezcla reaccional por hidrogenación de una solución acuosa de una fracción del extracto etéreo, salificada con NaOH acuoso. De esta manera se determinaron las cantidades totales de butadieno reaccionado, teniendo bien en cuenta que por cada mol de hidrocarburo reaccionado habian de haberse usado 2 gramos de hidrógeno.
- b) Se determinó la cantidad de ácido adípico formado, para



lo cual se hidrógeno primeramente en una solución etérea otra fracción idéntica del extracto etéreo de la mezcla reaccional. Como catalizador de hidrogenación se utilizo con este fin carbón paladiado.

5. Luego se esterificó el producto de la hidrogenación con diazometano y se le sometió a un análisis de cromatografía gaseosa (en presencia de un patrón de referencia, la ciclohexanona, en una columna de Carbowax 20 M, al 10% sobre Chromosorf silanizado), a una temperatura programada de 100 a 180°C. Una vez se hubo determinado la cantidad de ácido adípico presente, resultó muy fácil establecer por simple cálculo la cantidad de hidrógeno teóricamente utilizable para la hidrogenación solamente del ácido beta-gamma-hexendioico (que es el ácido insaturado correspondiente al ácido adípico).
10. Sea  $Q_1$  la cantidad de hidrógeno utilizada para la hidrogenación total,  $Q_2$  la cantidad de hidrógeno utilizable solamente para la saturación del ácido beta-gamma-hexendioico; la selectividad de la reacción según este invento, respecto a la formación del ácido adípico, resulta entonces de la sencilla relación
- 15.

$$\frac{Q_2}{Q_1} \times 100$$

20. El rendimiento de ácido adípico respecto al metal alcalino de la amalgama se determinó facilmente relacionando los equivalentes del ácido adípico hallado con los equivalentes del metal alcalino utilizado.
- 25.



Ejemplo	2	3	4	5	6
Tipo de disolvente	NMP	DMSO	DMF	DMF	NMP
Temperatura en °C	20	20	50	20	20
5. Presión total en atmósferas	1	1	1	1	1
% en peso de butadieno en la solución	16,2	6,3	(1)	6,2	15,2
Tipo de promotor	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS
% en peso de promotor en el disolvente	2,5	3	0,5	1	0,94
10. Tipo de amalgama	Na-Hg	Na-Hg	Na-Hg	Na-Hg	Li-Hg
% en peso de metal en la amalgama	0,14	0,14	0,14	0,14	0,035
Rendimiento porcentual en peso de ácido adípico respecto al butadieno reaccionado	5 (49)	62	70	80	40
15. Rendimiento porcentual en peso de ácido adípico respecto al metal alcalino reaccionado	5 (25)	30	29	35	20
(1) Flujo continuo de una mezcla equimolecular de butadieno y CO <sub>2</sub> al promedio de 5 litros normales por hora					
20. NMP =	N-metilpirrolidona				
TEATS =	toluensulfonato de tetraetilamonio				
DMSO =	sulfóxido de dimetilo				
DMF =	dimetilformamida				



### EJEMPLO 7

En una autoclave de vidrio de 800 cc, provisto de agitador de ancla, se cargaron 166 g de una solución de TEATS (4% en peso) en carbonato de propileno y luego 2040 g de amalgama de sodio (0,11% en peso). Después de crear un vacío, se introdujeron también en la autoclave 22 g de butadieno.

La solución así obtenida se calentó a 40°C y luego se introdujo CO<sub>2</sub> a la presión parcial de 1 atmósfera, mientras se mantenía la masa reaccional en agitación con el agitador trabajando a 650 r.p.m.

Durante la reacción, se mantuvo constante la presión de CO<sub>2</sub> por substitución continua del CO<sub>2</sub> reaccionado.

El agotamiento de la amalgama, demostrado por el cese de la absorción de CO<sub>2</sub>, se produjo en 30 minutos.

Se descargó luego la lechada de la autoclave y se la trató según el Ejemplo 1, lo que dió origen a una sal que, analizada por el procedimiento de los Ejemplos anteriores, mostró un rendimiento de ácido adípico igual al 68% respecto a al sodio e igual al 81% respecto al butadieno convertido.

### EJEMPLOS 8 a 18

Se repitió el Ejemplo 7 usando cantidades diferentes y tipos diferentes de reactivos y siguiendo condiciones diferentes de reacción. En la Tabla II se indican en tipo y la cantidad de los reactivos, las condiciones de reacción y los resultados de éste.



SECRET

-18-134

= 18 =

TABLA II

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
40	40	40	40	75	50	55	50	20	40	40
2	4	6	11	4	6	4	4	0,5	0,5	0,5
12	12	15	12	12	12	12	12	5	6	6
TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	Et <sub>4</sub> NCl	Et <sub>4</sub> NBr
4	4	4	4	4	8	2	17	2	1	1
Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na
0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
81	81	82	83	82	82	84	85	72	60	62
68	65	59	24	77	68	60	57	54	27	25

5.

10.

15.

20.

PC = carbonato de propileno

Et<sub>4</sub>NCl = cloruro de tetraetilamonio

TEATS = toluensulfonato de tetraetilamonio

Et<sub>4</sub>NBr = bromuro de tetraetilamonio

TABLA II

	Ejemplo	8	9	10	11	12	13
	Tipo de disolvente	PC	PC	PC	PC	PC	PC
	Temperatura en °C	40	40	40	40	75	50
5.	Presión parcial de CO <sub>2</sub> en atmósferas	2	4	6	11	4	6
	Porcentaje en peso de butadieno en la solución	12	12	15	12	12	12
	Tipo de promotor	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	TEATS
	Porcentaje en peso de promotor en el disolvente	4	4	4	4	4	8
10.	Tipo de amalgama	Na	Na	Na	Na	Na	Na
	Porcentaje en peso de metal en la amalgama	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
15.	Rendimiento porcentual (en peso) de ácido adípico respecto al butadieno reaccionado	81	81	82	83	82	82
	Rendimiento porcentual (en peso) de ácido adípico respecto al metal alcalino reaccionado	68	65	59	24	77	68

20. PC = carbonato de propileno  
 Et<sub>4</sub>NCl = cloruro de tetraetilamonio  
 TEATS = toluensulfonato de tetraetilamonio  
 Et<sub>4</sub>NBr = bromuro de tetraetilamonio



18-BH

13	14	15	16	17	18
PC	PC	PC	PC	PC	PC
50	55	50	20	40	40
6	4	4	0,5	0,5	0,5
12	12	12	5	6	6
TEATS	TEATS	TEATS	TEATS	Et <sub>4</sub> NCl	Et <sub>4</sub> NBr
8	2	17	2	1	1
Na	Na	Na	Na	Na	Na
0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
82	84	85	72	60	62
68	60	57	54	27	25



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº12.210 A/68 del 31.1.68:

5. 1. Procedimiento para la preparación de ácidos bicarboxílicos saturados, a partir de hidrocarburos diénicos, caracterizado por actuarse según un método de tres etapas, la primera de las cuales comprende la formación de una mezcla de productos constituida en esencia por sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos dicarboxílicos insaturados, por la reacción de hidrocarburos diénicos,  $CO_2$  y una amalgama de un metal alcalino o alcalinotérreo, actuando en un medio de reacción que comprende un disolvente orgánico anhidro inerte ;
10. la segunda etapa comprende separar de dicha mezcla reaccional el ácido o los ácidos deseados, en estado puro, por una sucesión de operaciones bien conocidas por los expertos en la materia; y, por último, la tercera etapa comprende la hidrogenación, según métodos conocidos, del ácido o los ácidos dicarboxílicos insaturados, purificados , para convertirlos en los respectivos ácidos saturados.
- 15.
- 20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el citado disolvente orgánico anhidro inerte

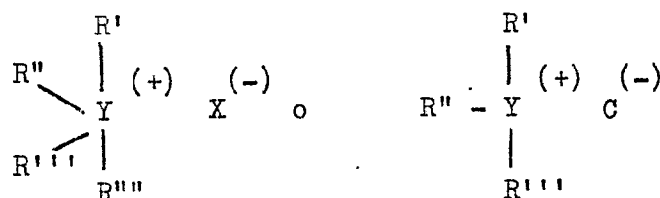


es una sustancia resistente a la acción reductora de la amalgama del metal alcalino o alcalinotérreo y se toma del grupo que comprende los hidrocarburos saturados, las alquilamidas substituidas, los nitrilos saturados, los sulfóxidos, los éteres y ésteres fosfóricos, los carbonatos orgánicos, los derivados nitro y nitrosos alifáticos y cicloalifáticos, etc.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el citado medio de reacción comprende el citado disolvente orgánico anhidro inerte y promotores particulares constituidos por sales de cationes que contienen grupos orgánicos o por sales de litio

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el promotor en cuestión está constituido por un compuesto de la fórmula general:

15.



donde

20.

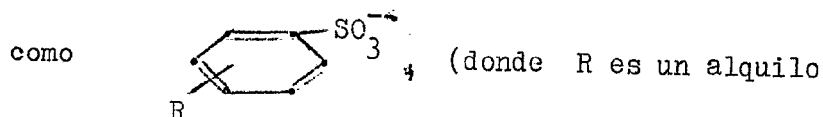
Y es nitrógeno o fósforo



Y' es oxígeno o azufre;

R', R'' R''' y R''''', iguales o diferentes entre sí, pueden ser radicales de alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo o alquileno que contienen uno o más heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno o azufre;

5. X es un halógeno, como fluor, cloro, bromo o yodo, un grupo  $\text{SO}_4^-$  o un anion de un ácido sulfónico orgánico,



10. que contiene de 1 a 18 átomos de carbono), el anion de un ácido carboxílico,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ , etc.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el promotor en cuestión se usa en cantidades superiores a 0,001 parte en peso por 100 partes en peso de disolventes y cuyo límite superior está fijado por la solubilidad de dicho promotor en el citado disolvente.

15.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que la citada primera etapa de la reacción de preparación se efectúa a temperaturas que varían de  $-40^\circ\text{C}$  a  $+200^\circ\text{C}$ , pero preferentemente de  $-5^\circ\text{C}$  a  $+100^\circ\text{C}$ .

20.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que dicha primera etapa de la reacción de preparación se efectúa manteniendo los componentes gaseosos de



la reacción bajo presiones parciales que varían de 0,01 a 100 atmósferas, pero preferentemente de 0,01 a 50 atmósferas, y, según el caso, en presencia de gas inerte.

8. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de ácido adípico, a partir de butadieno, caracterizado por actuarse según un método de tres etapas, la primera de las cuales comprende la formación de una mezcla de productos constituida en esencia por la sal alcalina o alcalinotérrica del ácido hexendioico,
5.     por la reacción de butadieno-1,3,  $\text{CO}_2$  y una amalgama de un metal alcalino, actuando en un medio reaccional que comprende un disolvente orgánico anhidro inerte; la segunda etapa comprende se separar de dicha mezcla reaccional el ácido hexendioico, en estado puro, por una sucesión de operaciones bien conocidas
10.    por los expertos en la materia; y, por último, la tercera etapa comprende la hidrogenación del ácido hexendioico según métodos bien conocidos, para convertirlo en ácido adípico.

9. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado en que el disolvente orgánico anhidro inerte en cuestión es una substancia resistente a la acción reductora de la amalgama de metal alcalino o alcalinotérrico y se toma del grupo que comprende los hidrocarburos saturados, las amidas acíclicas substituidas, los nitrilos saturados, las lactonas simples o substituidas, las sulfonas, los sulfóxidos, los éteres y ésteres fosfóricos, los carbonatos orgánicos, los
- 20.
- 25.

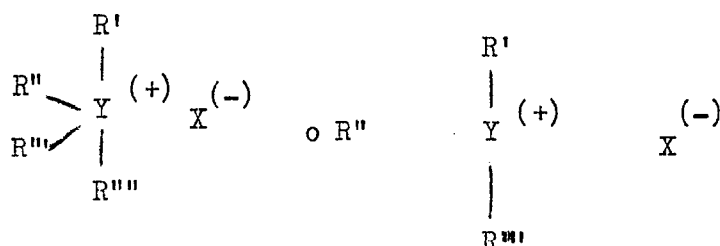


derivados nitro y nitrosos alifáticos y cicloalifáticos, etc.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que el medio reaccional citado comprende dicho disolvente orgánico anhidro inerte y promotores particulares constituidos por grupos orgánicos que contienen cationes y por sales de litio.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado en que el promotor en cuestión consta de un compuesto de la fórmula general:

10.



15.

en la que:

Y es nitrógeno o fósforo;

Y' es oxígeno o azufre;

R', R'', R''' y R''', iguales o diferentes entre sí, pueden ser radicales de alquilo, arilo alquilarilo, arilalqui

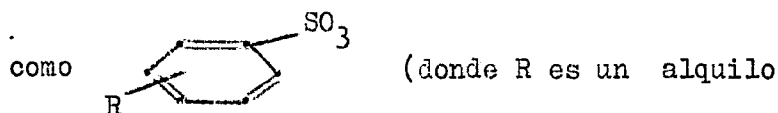
20.

lo, cicloalquilo o alquileno que contienen uno o más heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno o azufre;

X es un halógeno, como flúor, cloro, bromo y yodo, un



5. grupo  $\text{SO}_4^-$  o un anión de un ácido sulfónico orgánico



- que contiene de 1 a 18 átomos de carbono), el  
10. anión de un ácido carboxílico,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ , etc.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado en que dicho promotor se usa en cantidades que varían desde 0,001 parte en peso por 100 partes en peso de disolvente, mientras el límite superior está fijado por la solubilidad de dicho promotor en el citado disolvente.  
15.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado en que la citada primera etapa de la reacción de preparación se efectúa a temperaturas que varían desde  $-40^\circ\text{C}$  hasta  $+200^\circ\text{C}$ , pero preferentemente de  $-5^\circ\text{C}$  a  $+100^\circ\text{C}$ .

20. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 13, caracterizado en que dicha primera etapa de la reacción de preparación se efectúa mientras se mantienen los componentes gaseosos de la reacción bajo presiones parciales que varían desde 0,01 hasta 100 atmósferas, pero preferentemente de 0,01 a 50 atmósferas, y, según el caso, en presencia de gases inertes.  
25.



16. Procedimiento para la preparación de ácidos bicarboxílicos saturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 30 de Enero de 1.969.

p.a.

JAI ME ISERN  
P. E.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ.