

370265



SECCION TECNICA
REGISTRACION P. C.
CLASE C-07
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la entidad LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, domiciliada en Bruselas (Bélgica), Rue de la Loi, núm. 33 - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE COMPUESTOS ALQUILAROMATICOS "

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación de compuestos alquilaromáticos por un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto o de manganeso de un ácido carboxílico y un ácido relativamente fuerte.

5 Hasta ahora, se han creado numerosos procedimientos para transformar los compuestos alquilaromáticos en productos oxigenados. Entre estos procedimientos, la oxidación en fase líquida por el oxígeno molecular en presencia de un catalizador a base de metal pesado es, en la actualidad, una técnica de primordial importancia
10 en la industria química. Con respecto a los otros métodos conoci-



1963

dos, como por ejemplo la oxidación en fase de vapor o por ácido nítri-
co, ofrece numerosas ventajas tanto en el plan práctico como en el de
la selectividad, de la velocidad de reacción y de la pureza de los
productos obtenidos. Sin embargo, su uso queda generalmente limitado
5 a la preparación de ácidos carboxílicos. Ello es debido, sobre todo,
al hecho de que, para alcanzar una suficiente velocidad de reacción,
tienen que aplicarse condiciones severas, es decir elevadas presio-
nes y temperaturas, de modo que los productos de oxidación interme-
dios del tipo del alcohol, del aldehído o de la cetona son transfor-
10 mados rápidamente en ácidos. Durante este proceso, los grupos alqui-
lo que comprenden varios átomos de carbono, experimentan una rotura
de los enlaces carbono-carbono, excepto los que los unen al núcleo
aromático. Por esta razón, el método es aplicado principalmente a la
oxidación de los hidrocarburos metilaromáticos, como por ejemplo el
15 tolueno y los xilenos.

Más ventajosas, en este sentido, son las oxidaciones realizadas
en fase líquida mediante distintos compuestos de metales en un eleva-
do estado de oxidación, tales como el cerio (IV), el vanadio (V), el
cobalto (III), el manganeso (III), la plata (II), el plomo (IV), el
20 paladio (II), etc. Los compuestos aromáticos son transformados por
este método en alcoholes, ésteres, aldehídos o cetonas, más bien que
en ácidos. Hasta ahora, estas oxidaciones han sido efectuadas en pre-
sencia de un disolvente relativamente inerte a la oxidación, como el
ácido acético, y en un campo de temperatura comprendido entre 90° y
25 120° C. Sin embargo, este método conduce, en general, a una mezcla
de compuestos oxigenados sin que predomine netamente un producto parti-
cular. Es, por otra parte, frecuente obtener productos que compren-
den un número de átomos de carbono superior al del substrato en con-
secuencia de reacciones de acoplamiento o por reacción sobre el nú-
30 cleo de especies reactivas resultantes del ataque del disolvente. Así,



durante la oxidación del tolueno en ácido acético por acetato de manganeso a 110° C., el acetato del alcohol p-metilbencílico y el p-metilbenzaldehído son formados con preferencia al acetato bencílico y al benzaldehído. (R.E. VAN DER PLOEG y otro, J. Catalysis 10, 52, 5 1968). Por otra parte, el método es poco utilizable en el caso de los compuestos aromáticos que llevan sustituyentes tales como los radicales cloro, nitro, acilo, carboxilo, etc., que desactivan la molécula. Por esta razón, cuando un compuesto aromático comprende varios grupos alquilo, la oxidación se limita generalmente a uno de 10 estos grupos.

Hemos descubierto ahora que, utilizando un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto o de manganeso de un ácido carboxílico y un ácido relativamente fuerte, la oxidación de los compuestos alquilaromáticos puede ser realizada a temperaturas netamente inferiores 15 a las requeridas anteriormente, y ello a una velocidad de reacción más grande y con una selectividad muy mejorada. Por otra parte, hemos comprobado que, mediante una adecuada elección de los componentes del sistema oxidante y de las condiciones de trabajo, la oxidación puede ser dirigida de modo que se obtenga principalmente un alcohol (en forma libre y/o en forma de éster) o una cetona (o un aldehído, según la estructura del sustituyente alquilo), o también un 20 ácido carboxílico. Asimismo, partiendo de un compuesto polialquilado, la reacción puede ser limitada a un solo grupo alquilo o llevada más adelante. Por fin, el sistema oxidante utilizado presenta una actividad tal que los compuestos alquilaromáticos sustituidos por 25 un grupo desactivante son atacados rápidamente.

Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es el de crear un procedimiento de oxidación de los compuestos alquilaromáticos durante el cual uno o varios grupos alquilo de éstos 30 son transformados rápidamente y con buen rendimiento en funciones



1969

oxigenadas, ello con un grado elevado de selectividad y de control. Otro objeto de la invención es el de crear un procedimiento que permita efectuar esta transformación a baja temperatura. Otro objeto más es el de crear un tal procedimiento en el cual el oxidante sea fácilmente regenerable. Otros objetos y ventajas de la invención aparecerán claramente en la descripción siguiente y en los ejemplos.

El procedimiento de la presente invención consiste en hacer reaccionar en fase líquida, y en un campo de temperatura comprendido entre -30° y 100° C., un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un átomo de hidrógeno en posición alfa del núcleo aromático con un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto o de manganeso de un ácido carboxílico y un ácido cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} o el trifluoruro de boro, o también una mezcla de ambos.

Los compuestos alquilaromáticos mejor oxidados por el procedimiento de la invención son los que comprenden cuando menos un radical alquilo un átomo de hidrógeno del cual cuando menos se encuentra en posición alfa con respecto al núcleo aromático. Aún cuando los radicales alquilo superiores pueden ser oxidados, los compuestos cuyos radicales alquilo comprenden de 1 a 4 átomos de carbono constituyen una clase privilegiada de substratos, ya que son fácilmente disponibles. Esta definición comprende los derivados bencénicos mono-, di- y trisustituídos, como el tolueno, el etilbenceno, el cumeno, los xilenos, los dietilbencenos, los trimetilbencenos, etc.; también comprende de los derivados mono-, di- y trisustituídos del naftaleno, como el etilnaftaleno, los dimetilnaftalenos, etc. Además de estos derivados puramente hidrocarbonados, la definición comprende también los compuestos alquilaromáticos sustituidos por otros tipos de radicales, por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo nitro o un grupo oxigenado del tipo acilo, alcoxi, carboxilo, l-hidroxialquilo este-



1969

rificado, etc. Otros ejemplos de compuestos aromáticos que responden a la definición dada se le ocurrirán fácilmente a la persona experta en la materia.

5 Para que la oxidación de estos compuestos por el procedimiento de la invención se desarrolle en fase líquida, no es siempre indispensable utilizar un disolvente. En algunos casos, el sistema oxidante es soluble en el compuesto alquilaromático para oxidar y la reacción podrá producirse en la solución así obtenida. Sin embargo, lo más a menudo, los reactivos tendrán que ser disueltos en un disolvente común. De manera general, cualquier líquido razonablemente inerte a la oxidación y en el cual el compuesto alquilaromático para oxidar y el sistema oxidante sean solubles, puede convenir. Los ácidos grasos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono y sus ésteres inferiores, en particular sus ésteres metílicos y t-butílicos, responden bien a las condiciones anteriores. El ácido acético es un disolvente particularmente ventajoso.

20 Entre los compuestos metálicos capaces de oxidar los hidrocarburos u otras sustancias orgánicas, las sales de cobalto y de manganeso de ácidos carboxílicos ofrecen numerosas ventajas : son unos potentes oxidantes; son generalmente bien solubles en medio orgánico; son fácilmente preparados por medios conocidos partiendo de las sales correspondientes en las que el metal se encuentra en estado reducido. Son particularmente satisfactorias, desde estos puntos de vista, las sales de cobalto y de manganeso de los ácidos grasos que 25 comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, y, más particularmente todavía, los acetatos. El acetato de cobalto, por ejemplo, puede ser preparado por cooxidación del acetato cobaltoso con acetaldehído en ácido acético en presencia de oxígeno (Patente USA 1.976.757). El acetato de manganeso puede ser preparado por oxidación del acetato 30 manganeso con el permanganato de potasio en ácido acético. Las sales



de cobalto y de manganeso de los otros ácidos grasos pueden ser preparadas de manera análoga o por reacción de intercambio entre éstos y el acetato de cobalto,

Un aspecto fundamental e importante de la presente invención es el descubrimiento de que el poder oxidante de estas sales de cobalto y de manganeso, frente a los compuestos alquilaromáticos, es considerablemente aumentado por la presencia de un ácido mineral u orgánico relativamente fuerte. Por regla general, los ácidos que pueden desempeñar este papel de activador son aquellos cuya constante de disociación K es superior a 10^{-3} . También tienen que ser solubles en el medio de la reacción y no interferir con la reacción. A título de ejemplo, se puede citar el ácido sulfúrico ($K_1 > 1$), el ácido perclórico ($K > 1$), el ácido p-toluensulfónico ($K > 1$), el ácido trifluoroacético ($K = 6.10^{-1}$), el ácido tricloroacético ($K = 2.10^{-1}$), el ácido dicloroacético ($K = 3,3.10^{-2}$), el ácido fosfórico ($K_1 = 7,5.10^{-3}$), el ácido monocloroacético ($K = 1,4.10^{-3}$), etc. Algunos ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro, tienen también un efecto activador. Sin embargo, los ácidos que comprenden cloro, bromo o iodo en forma iónica, como el ácido clorhídrico o bromhídrico o también el tricloruro de aluminio, deben evitarse porque son inestables en las condiciones del procedimiento.

El efecto activador de los ácidos definidos anteriormente se manifiesta simultáneamente en la velocidad de la reacción y en su grado de desarrollo, siendo tanto más marcado cuanto más fuerte es el ácido y, hasta cierto límite, cuanto más elevada es su concentración. Por otra parte, la cantidad de ácido tiene que estar en relación con la cantidad de sal de cobalto o de manganeso empleada. Por ejemplo, cuando, para activar una sal de cobalto, se emplea ácido sulfúrico, es necesaria una relación molar ácido/sal de aproximadamente 2 para alcanzar un máximo de actividad. Con un ácido menos fuerte, como el ácido



1969

tricloroacético, es preferible una relación de 5 a 20. Aún cuando el mecanismo de la activación no ha sido explicado todavía, los hechos que se acaban de señalar permiten pensar que la sal de cobalto o de manganeso reacciona con el ácido produciendo una especie más oxidante que sería principalmente responsable del ataque del substrato. Así, representando el ácido, la sal metálica y la especie activa respectivamente con AH, M^{3+} y M(III), se puede concebir el mecanismo siguiente :



10



Hay que añadir también que el efecto activador de un ácido determinado puede variar con la temperatura, la naturaleza de la sal metálica y la reactividad del substrato. Por ejemplo, el efecto activador del ácido tricloroacético sobre el acetato de manganeso es, en igualdad de condiciones, menos eficaz que sobre el acetato de cobalto y no se manifiesta sino por encima de una temperatura que es tanto más baja cuanto más reactivo es el substrato. Estos distintos factores deberán evidentemente tenerse en cuenta en la elección del sistema oxidante y de las condiciones que deberán utilizarse para oxidar un substrato particular.

Gracias al uso de un activador, la oxidación de los alquilares máticos por el procedimiento de la invención puede efectuarse a baja temperatura, y más precisamente en un campo de temperatura comprendido entre -30° y 100° C. Sin embargo, para que la reacción sea al propio tiempo rápida y selectiva, será preferible, en la mayoría de los casos, operar a temperaturas comprendidas entre 0° y 60° C. A menudo, la reacción será demasiado lenta por debajo de 0° C. y la selectividad será insuficiente más allá de los 60° C.

La naturaleza de los productos de oxidación que se pueden obtener por el presente procedimiento depende de la estructura del susti-



1969

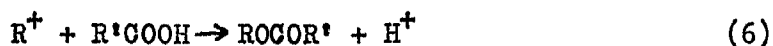
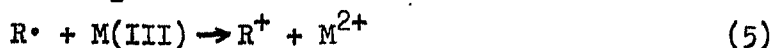
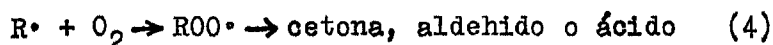
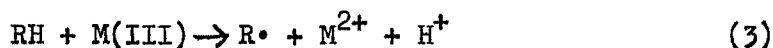
tuyente alquilo, la composición del sistema oxidante y las condiciones de trabajo. Para producir alcoholes en forma de ésteres, la reacción deberá efectuarse en un disolvente carboxílico como el ácido acético y en ausencia de oxígeno. Por ejemplo, en estas condiciones, el etilbenceno puede ser transformado casi cuantitativamente en acetato de alcohol λ -metilbencílico, utilizando como sistema oxidante una sal de manganeso o de cobalto con un activador apropiado. Luego, el éster obtenido puede ser hidrolizado para producir el alcohol correspondiente, o pirolizado para producir el estireno. En las mismas condiciones, el tolueno es transformado en acetato de bencilo. Si, por el contrario, se prefiere obtener productos que comprendan una función carbonilo, conviene operar en presencia de oxígeno y realizar una vigorosa agitación de la mezcla de la reacción. En estas condiciones, el etilbenceno puede ser transformado en acetofenona utilizando con preferencia un sistema oxidante que comprenda una sal de cobalto. Asimismo, en presencia de oxígeno, el tolueno puede ser oxidado en benzaldehído o en ácido benzoico, según se utilice una sal de manganeso o de cobalto. Estos ejemplos particulares demuestran claramente la extraordinaria selectividad del procedimiento de la invención y el elevado grado de control que permite ejercer por la simple elección del sistema oxidante y de las condiciones de trabajo.

El efecto del oxígeno, ilustrado por los ejemplos anteriores, es otro aspecto importante de la presente invención. El modo como interviene en la reacción no es conocido con seguridad. En los procedimientos anteriores, en los que un compuesto de metal de valencia elevada es utilizado como oxidante, el oxígeno no tiene generalmente efecto apreciable alguno sobre el desarrollo de la reacción. En el caso anterior, hay que admitir que el ataque primario del compuesto alquilaromático conduce a la formación de un radical libre (reacción 3) capaz de reaccionar con el oxígeno (reacción 4) para dar un radi-



1969

cal peroxi que se transformaría luego para dar origen, según los casos, a una cetona, a un aldehído o incluso a un ácido. En ausencia de oxígeno, el radical sería oxidado a su vez dando origen probablemente a una sal de carbonio (reacción 5) que, en presencia de un ácido carboxílico, conduciría a un éster (reacción 6).



10 Según este esquema, la proporción de funciones éster y de funciones carbonilo en los productos de la reacción es el resultado de una competencia entre las reacciones (4) y (5). Se comprende entonces que, para favorecer la producción de compuestos de función carbonilo, haya que elegir condiciones que le permitan a la reacción

15 (4) imponerse, es decir operar en presencia de una fase gaseosa que contiene oxígeno, y realizar una vigorosa agitación para que éste se difunda rápidamente en la fase líquida. Esta fase gaseosa puede estar constituida por oxígeno puro o por una mezcla de oxígeno con

20 otros gases inertes en las condiciones de la reacción, por ejemplo aire. La presión parcial del oxígeno podrá estar comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas. En algunos casos, podrán utilizarse presiones exteriores a este campo. Por ejemplo, una presión inferior a 0,1 atmósferas puede a veces bastar, siempre que se asegure una agitación particularmente eficaz. Por otra parte, pueden emplearse presiones superiores a 50 atmósferas, que, sin embargo, no conducen a

25 una mejora de los resultados que justifique los gastos suplementarios de equipo. Así, en la mayoría de los casos, se utilizará ventajosamente una presión de oxígeno del orden de 0,2 a 10 atmósferas para obtener una transformación elevada en productos de función carbonilo.

30



La cantidad de oxidante que hay que emplear depende de la conversión que se desea alcanzar y de la naturaleza de los productos que se desea obtener. El esquema anterior muestra que, partiendo de 1 monoalquilbenceno, 2 equivalentes molares de oxidante cuando menos son necesarios para producir un éster con un elevado rendimiento. Para producir una cetona, un aldehído o un ácido, podría preverse el consumo de una mayor cantidad de oxidante. En realidad, la producción de estos compuestos por el procedimiento de la invención no requiere sino una cantidad relativamente pequeña de oxidante. Por ejemplo, la formación de acetofenona por oxidación de etilbenceno mediante el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético en presencia de oxígeno no requiere sino de 1,7 a 2,2 átomos de cobalto (III) por molécula de hidrocarburo. En las mismas condiciones, 0,3 a 0,5 átomos de cobalto(III) bastan para transformar una molécula de tolueno en ácido benzoico. Estos pequeños valores demuestran que, en presencia de oxígeno, se produce cierta regeneración del sistema oxidante, de modo que la cantidad de oxidante consumido puede, en algunos casos, ser inferior a la cantidad de producto formado.

En el caso de los compuestos aromáticos polialquilados, la oxidación puede limitarse a un solo grupo alquilo, o extenderse a varios. Es evidente para el especialista que, para limitar la oxidación, conviene reducir el tiempo de reacción y utilizar un exceso de substrato con respecto al sistema oxidante, mientras que condiciones inversas serán preferibles si se desea oxidar varios grupos alquilo dentro de la misma molécula.

Se ilustrarán ahora, con los ejemplos siguientes, las distintas ventajas y aspectos de la invención. Estos ejemplos, sin embargo, no son dados sino a título descriptivo y no deben de modo alguno ser considerados como una limitación de la invención, descrita en sí misma en el conjunto de la descripción y de sus reivindicaciones.



Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el efecto del ácido sulfúrico sobre el poder oxidante del acetato de manganeso ante los compuestos alquilaromáticos.

Una solución que comprende 0,20 moles/l de m-dietilbenceno y 0,04 moles/l de acetato de manganeso en ácido acético es calentada a 70° C. durante 30 minutos. En un segundo ensayo, se adiciona a la solución ácido sulfúrico a razón de 0,5 moles/l y luego se la mantiene a 25° C. durante 10 minutos. Se efectúa todavía un tercer ensayo en presencia de ácido sulfúrico, pero en ausencia de substrato. Al final de los tres ensayos, los iones de manganeso presentes en la solución son dosificados por cerimetría. Los resultados obtenidos están indicados en la Tabla siguiente.

Substrato (0,20 M)	H ₂ SO ₄ (0,5M)	Temperatura (° C.)	Tiempo (min.)	Mn(III) reducido (%)
+	-	70	30	3
+	+	25	10	97
-	+	25	10	2

Se ve que, en presencia de ácido sulfúrico, la oxidación del m-dietilbenceno por el acetato de manganeso se traduce en la reducción casi completa de éste en 10 minutos, a 25° C., mientras que, en ausencia de activador, no se produce reacción apreciable alguna en condiciones marcadamente más severas. El tercer ensayo muestra claramente que el efecto del activador va ligado a la presencia del substrato.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el efecto del ácido tricloroacético sobre el poder oxidante del acetato de cobalto frente a compuestos alquilaromáticos.

Se mantiene a 25° C., bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, durante 15 minutos, una solución que comprende 0,20 moles/l de 2-etilnaftaleno y 0,05 moles/l de acetato de cobalto en ácido acético.



Se reproduce el mismo ensayo previa adición a la solución de ácido tri-
cloroacético a razón de 1,5 moles/l. Se efectúa también un tercer ensa-
yo en presencia de ácido tricloroacético, pero en ausencia de sustrato.
Al final de los tres ensayos, se dosifican por cerimetría los iones de
5 cobalto presentes en la solución. En la Tabla siguiente se indican los
resultados obtenidos :

Substrato (0,2M)	Acido tricloroacético (1,5 M)	Co(III) reducido (%)
+	-	2
+	+	96
-	+	1

10 Se ve que, en presencia de ácido tricloroacético, la oxidación
del 2-etilnaftaleno por el acetato de cobalto se traduce por la reduc-
ción casi completa de éste, mientras que no se produce reacción aprecia-
ble alguna en ausencia de activador. El tercer ensayo muestra claramen-
te que el efecto de éste va ligado a la presencia del sustrato.

15 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la oxidación del tolueno por el sistema ace-
tato de manganeso-ácido sulfúrico.

Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a
presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de tolu-
20 no, 0,21 moles/l de acetato de manganeso y 1,0 mol/l de ácido sulfúrico
en ácido acético. Después de una hora, el 78% de los iones de manganeso
está reducido. Se diluye con éter una parte alícuota de la mezcla de la
reacción y luego se trata a 0° C. con carbonato sódico anhidro hasta
neutralizar la acidez. Se analiza por cromatografía la solución etérea
25 en fase de vapor para establecer la composición de los productos neu-
tros de oxidación. Los productos ácidos son dosificados analizando, tal
cual, otra parte alícuota de la mezcla de la reacción. Los resultados
combinados de estos dos análisis muestran que el 54% del tolueno emplea-
do se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación si-
30 guientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes



1969

molares :

Alcohol bencílico (principalmente en forma de acetato) : 74%;

Benzaldehido : 25%;

Acido benzoico : 1%.

5 Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra el efecto del oxígeno sobre la oxidación del tolueno por el sistema oxidante utilizado en el ejemplo anterior.

Se repite el ensayo del ejemplo 3 pero, esta vez, agitando la mezcla de reacción en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica. Tratando y analizando la mezcla de la reacción como en el ejemplo 3, se comprueba que el 65% del tolueno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Benzaldehido : 71%;

15 Alcohol bencílico (principalmente en forma de acetato) : 24%;

Acido benzoico : 5%.

Comparando estos resultados con los del ejemplo 3, se ve que, en presencia de oxígeno, el tolueno es transformado con preferencia en benzaldehido, más bien que en alcohol bencílico.

20 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la oxidación del tolueno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético en presencia de oxígeno.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de tolueno, 0,20 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 4 horas, el 16% de los iones de cobalto está reducido. La mezcla de la reacción es tratada entonces y analizada como en el ejemplo 3. Se comprueba así que el 81% del tolueno empleado se ha transformado en ácido benzoico puro.

30 En otro ensayo efectuado de manera idéntica, pero prolongando



la reacción hasta 24 horas, la proporción de transformación del tolueno en ácido benzoico se ha elevado al 92%.

5 Por otra parte, los datos anteriores permiten calcular que la formación de una molécula de ácido benzoico no ha necesitado sino la reducción de 0,3 átomos de cobalto, lo cual demuestra que una importante parte del oxidante es regenerada "in situ" durante la reacción.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el uso de ácido propiónico como disolvente.

10 Se repite el ensayo del ejemplo anterior sustituyendo el ácido acético con ácido propiónico. El análisis de la mezcla de la reacción a las 24 horas muestra que el 55% del tolueno empleado se ha transformado para dar principalmente origen a ácido benzoico (98%) y a pequeñas cantidades de benzaldehído (2%).

15 Sustituyendo en este ensayo el acetato de cobalto con propionato de cobalto, se obtienen resultados idénticos.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la oxidación del etilbenceno por el sistema acetato de manganeso-ácido sulfúrico.

20 Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de etilbenceno, 0,19 moles/l de acetato de manganeso y 1,0 mol/l de ácido sulfúrico en ácido acético. Después de 1 hora, el 67% de los iones de manganeso está reducido. La mezcla de la reacción es tratada entonces y analizada como en el ejemplo 3. Se comprueba así que el

25 56% del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 93%;

Acetofenona : 7%;

30 Acido benzoico : 0%.



Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la oxidación del etilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido trifluoroacético.

Se mantiene a 25°, sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a
5 presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de etil-
benceno, 0,20 moles/l de acetato de cobalto y 1,4 moles/l de ácido
trifluoroacético en ácido acético. A las 24 horas, el 77% de los io-
nes de cobalto está reducido. Entonces, se trata y se analiza la mez-
cla de la reacción como en el ejemplo 3. Se comprueba así que el 56%
10 del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los
productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están
expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 86%;
Acetofenona : 9%;

15 Acido benzoico : 5%.

Operando de manera idéntica, pero omitiendo la adición al siste-
ma del ácido trifluoroacético, se transforma sólo el 9% del etilbence-
no para dar origen a los productos siguientes :

Alcohol α -metilbencílico : 0%;

20 Acetofenona : 67%;

Acido benzoico : 33%.

Se ve que, en ausencia de activador, no sólo la reacción es fre-
nada fuertemente, sino que también su selectividad cambia por completo.

Ejemplo 9

25 Este ejemplo ilustra la oxidación del etilbenceno por el sistema
acetato de cobalto-trifluoruro de boro.

Se repite el ensayo del ejemplo 8 sustituyendo el ácido triflu-
roacético con trifluoruro de boro de igual concentración. A las 3 ho-
ras, el análisis de la mezcla de la reacción muestra que el 27% del
30 etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los produc-



tos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico (en mayor parte en forma de acetato) : 87%;

Acetofenona : 5%;

5 Acido benzoico : 8%.

Operando de manera idéntica pero omitiendo la adición al sistema de trifluoruro de boro, el 5% solamente del hidrocarburo se transforma para dar origen a los productos siguientes :

Alcohol α -metilbencílico : 0%;

10 Acetofenona : 60%;

Acido benzoico : 40%.

Estos resultados confirman por completo el efecto del activador indicado en el ejemplo anterior.

Ejemplo 10

15 Este ejemplo ilustra la oxidación del etilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido p-toluensulfónico.

Se repite el ensayo del ejemplo 8 sustituyendo el ácido trifluoroacético con ácido p-toluensulfónico de una concentración de 0,3 moles/l. A las 24 horas, el 33% de los iones de cobalto se ha reducido y el análisis muestra que el 14% del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 75%;

25 Acetofenona : 15%;

Acido benzoico : 10%.

Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra la oxidación del etilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido trifluoroacético.

30 Se repite el ensayo del ejemplo 8 sustituyendo el ácido trifluoro



roacético con ácido tricloroacético de igual concentración. Después de 30 minutos, el 25% de los iones de cobalto se ha reducido y el análisis muestra que el 17% del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 88%;

Acetofenona : 9%;

Acido benzoico : 3%.

Ejemplo 12

Se repite el ensayo del ejemplo 11, pero operando a 60° C. en lugar de a 25° C. A los 30 minutos, el 66% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 40% del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 86%;

Acetofenona : 7%;

Acido benzoico : 7%.

Comparados con los del ejemplo 11, estos resultados muestran que un aumento de la temperatura puede acelerar la reacción sin modificar sensiblemente su selectividad.

Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra el efecto del oxígeno sobre la oxidación del etilbenceno por el sistema oxidante utilizado en los ejemplos 11 y 12.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de etilbenceno, 0,20 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 4 horas, el 62% de los iones de cobalto está reducido. Se trata entonces y se analiza la mezcla de la reacción co-



mo en el ejemplo 3. Se comprueba así que el 67% del etilbenceno se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Acetofenona : 79%;
- 5 Alcohol α -metilbencílico (parcialmente en forma de acetato) : 15%;
- Acido benzoico : 6%.

Si se comparan estos resultados con los de los ejemplos 11 y 12, se ve que, en presencia de oxígeno, el etilbenceno es transformado principalmente en cetona, más bien que en alcohol.

10 Ejemplo 14

Se repite el ensayo del ejemplo 13, pero operando esta vez a una presión de oxígeno de 10 Kgs./cm². El análisis de la mezcla de la reacción a las 4 horas muestra que el 48% del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 15 Acetofenona : 84%;
- Alcohol α -metilbencílico (parcialmente en forma de acetato) ; 16%;
- Acido benzoico : no identificable.

Si se comparan estos resultados con los del ejemplo 13, se ve que la proporción de acetofenona ha sido ligeramente mejorada operando a una más elevada presión de oxígeno. Sin embargo, no se observa mejora suplementaria alguna cuando se efectúa el ensayo a una presión de oxígeno de 30 Kgs./cm².

Ejemplo 15

25 Este ejemplo ilustra el uso de acetato de metilo como disolvente.

Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de etilbenceno, 0,21 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en acetato de metilo. A las 5 horas, el 44% de los iones de cobalto está reducido. Se trata entonces y se analiza la mez

30



cla de la reacción como en el ejemplo 3. Se comprueba así que el 14% del etilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 5 Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 73%;
Acetofenona : 22%;
Acido benzoico : 5%.

Operando de manera análoga, pero en presencia de oxígeno puro en lugar de bajo atmósfera de nitrógeno, la acetofenona llega a ser el producto principal.

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra el uso de acetato de t-butilo como disolvente.

Se repite el ensayo del ejemplo 15 sustituyendo el acetato de etilo con acetato de t-butilo. A las 3 horas, el 45% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 11% del etilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 20 Alcohol α -metilbencílico (principalmente en forma de acetato) : 82%;
Acetofenona : 18%;

Ejemplo 17

Este ejemplo ilustra el uso de ácido pelargónico como disolvente.

25 Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,51 moles/l de etilbenceno, 0,17 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de acetato tricloroacético en ácido pelargónico. A las 24 horas, el 78% de los iones de cobalto se ha reducido. La mezcla de la reacción es neutralizada entonces mediante potasa alcohólica y sometida

30



durante 4 horas a una saponificación para hidrolizar los ésteres parafinicos formados durante la reacción y facilitar así la identificación de los productos de oxidación del etilbenceno. Previa filtración de las sales insolubles, se analiza directamente mediante cromatografía en fase de vapor la solución alcohólica así obtenida. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Alcohol α -metilbencílico : 83%;

Acetofenona : 17%.

10 Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra la posibilidad de no utilizar disolvente.

Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica una solución que comprende 0,2 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en etilbenceno.

15 A los 30 minutos, el 59% de los iones de cobalto está reducido. El análisis de la mezcla de la reacción por un método análogo al descrito en el ejemplo 3 permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

20 Acetofenona : 67%;

Alcohol α -metilbencílico : 31%;

Acetato de α -metilbencilo : 2%;

Acido benzoico : 0%.

25 Este ejemplo muestra también que, en ausencia de disolvente carbónico, la formación de éster es insignificante, lo mismo que en presencia de oxígeno.

Ejemplo 19

Este ejemplo ilustra la oxidación del cumeno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético en presencia de oxígeno.

30 Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmos-



férica, una solución que comprende 0,10 moles/l de cumeno, 0,20 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 24 horas, el 54% de los iones de cobalto está reducido. Entonces, se trata y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 3. Se comprueba así que el 21% del cumeno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Acetofenona : 75%;
- 10 Alcohol α -dimetilbencílico : 10%;
- Acido benzoico : 15%.

Ejemplo 20

Este ejemplo ilustra la oxidación de 2-etilnaftaleno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

15 Se mantiene a 25° sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de 2-etilnaftaleno, 0,19 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A los 30 minutos, el 71% de los iones de cobalto está reducido. El análisis del extracto etéreo obtenido como se ha descrito en el ejemplo 3 muestra que el 20 57% del 2-etilnaftaleno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 2-(1-hidroxietil)naftaleno (principalmente en forma de acetato):98%;
- 25 2-acetilnaftaleno : 2%.

Ejemplo 21

Se repite el ensayo del ejemplo anterior a 0° C. en lugar de a 25° C., utilizando ácido propiónico, en lugar de ácido acético, como disolvente. A las 5 horas, el 43% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 21% del 2-etilnaftaleno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación si-



güentes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

2-(1-hidroxietil)naftaleno (principalmente en forma de propionato) :
82%;

5 2-acetilnaftaleno : 18%.

Ejemplo 22

Este ejemplo ilustra la posibilidad de operar a temperaturas inferiores a 0° C.

Se mantiene a -20° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,51 moles/l de 2-etilnaftaleno, 0,18 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en ácido propiónico. A las 5 horas, el 47% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 5% del 2-etilnaftaleno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

2-(1-hidroxietil)naftaleno (principalmente en forma de propionato) :
94%;

2-acetilnaftaleno : 6%.

20 Ejemplo 23

Este ejemplo ilustra la oxidación del p-clorotolueno por el sistema acetato de manganeso-ácido sulfúrico.

Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de p-clorotolueno, 0,21 moles/l de acetato de manganeso y 1,0 moles/l de ácido sulfúrico en ácido acético. A las 2 horas, el 87% de los iones de manganeso está reducido. El análisis del extracto etéreo, obtenido como se describe en el ejemplo 3, muestra que el 62% del p-clorotolueno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas es-



tán expresadas en porcentajes molares :

Alcohol p-clorobencílico (principalmente en forma de acetato) : 74%;

p-clorobenzaldehido : 26%.

Ejemplo 24

5 Este ejemplo ilustra la oxidación del p-metoxitolueno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,10 moles/l de p-metoxitolueno, 0,21 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético. A los 5 minutos, el 88% de los iones de cobalto está reducido. El análisis del extracto etéreo, obtenido como se ha descrito en el ejemplo 3, muestra que el 56% del p-metoxitolueno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

15 Alcohol p-metoxibencílico (principalmente en forma de acetato) : 82%;

p-metoxibenzaldehido : 18%.

Ejemplo 25

20 Este ejemplo ilustra la oxidación del m-nitrotolueno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

Se mantiene a 25° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de m-nitrotolueno, 0,19 moles/l de acetato cobáltico y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 3 horas, el 51% de los iones de cobalto está reducido. El análisis del extracto etéreo obtenido como se ha descrito en el ejemplo 3 permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

25 Alcohol m-nitrobencílico (principalmente en forma de acetato) : 90%;

30 m-nitrobenzaldehido : 10%.



Ejemplo 26

Este ejemplo ilustra la oxidación del p-xileno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético en presencia de oxígeno.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,05 moles/l de p-xileno, 0,20 moles/l de acetato de cobalto y 1,5 moles/l de ácido tricloroacético. A las 24 horas, el 19% de los iones de cobalto está reducido. La mezcla de la reacción es diluida entonces en un volumen igual de éter. Se filtra un residuo insoluble, se lava una primera vez con una mezcla de ácido acético-éter (1/1), una segunda vez con agua y luego se seca. El espectro infrarrojo del producto así aislado es idéntico al del ácido tereftálico puro y su índice de ácido es de 11,98 miliequivalentes/g (valor teórico 12,04). Por otra parte, los filtrados etéreos son unidos antes de ser tratados y analizados como se describe en el ejemplo 3. Se comprueba así que el 59% del p-xileno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Acido tereftálico : 71%;
Acido p-toluico : 29%.

20 Ejemplo 27

Este ejemplo ilustra la oxidación del m-dietilbenceno por el sistema acetato de manganeso-ácido sulfúrico.

Se mantiene a 25° C. bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica una solución que comprende 0,05 moles/l de m-dietilbenceno, 0,22 moles/l de acetato de manganeso y 1,0 mol/l de ácido sulfúrico en ácido acético. A los 30 minutos, el 63% de los iones de manganeso está reducido. La mezcla de la reacción es diluida entonces con una solución saturada de cloruro de sodio en agua y sometida luego a reiteradas extracciones con éter. El extracto etéreo es neutralizado con una solución acuosa de carbonato sódico y secado con sulfato sódico anhí-



dro antes de ser analizado cromatográficamente en fase de vapor. El análisis muestra que todo el m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 5 m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato):78%;
m-bis(1-hidroxietil)benceno (en forma de diacetato) : 18%;
m-etilacetofenona : 4%.

Operando en las mismas condiciones, pero en ausencia de ácido sulfúrico, el 0,2% solamente de los iones de manganeso está reducido
10 después de 1 hora (es decir, un tiempo doble del empleado anteriormente) y no puede descubrirse en el análisis producto alguno de oxidación.

Ejemplo 28

Se repite el ensayo del ejemplo 27, pero aumentando la concentración del acetato de manganeso en el 30% aproximadamente (0,28 moles/l
15 en lugar de 0,22) y prolongando la reacción hasta un tiempo total de 20 horas. En estas condiciones, es reducido el 97% de los iones de manganeso y los productos de oxidación se distribuyen, en moles, de la siguiente manera :

- 20 m-bis(1-hidroetil)benceno (en forma de diacetato) : 61%;
m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato):16%;
m-etilacetofenona : 21%;
m-diacetilbenceno : 2%.

Comparados con los del ejemplo 27, estos resultados muestran
25 que, aumentando la cantidad de oxidante con respecto al substrato y prolongando la reacción, es posible oxidar los dos sustituyentes de un dialquilaromático.

Ejemplo 29

Se repite el ensayo del ejemplo 27, pero doblando la concentración del m-dietilbenceno (0,10 moles/l en lugar de 0,05). La reacción
30



es extremadamente rápida, ya que después de 3 minutos solamente, el 77% de los iones de manganeso está reducido. Se trata entonces la mezcla de la reacción por un método de extracción análogo al empleado en el ejemplo 25 y se analiza también por cromatografía en fase de vapor. El análisis muestra que el 85% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato): 96%;
m-bis(1-hidroxietil)benceno (principalmente en forma de diacetato): 3%;
m-etilacetofenona : 1%.

Comparados con los del ejemplo 27, estos resultados muestran el aumento de velocidad y de selectividad que puede conseguirse aumentando la cantidad de sustrato con respecto al oxidante.

Ejemplo 30

Este ejemplo ilustra la oxidación del m-dietilbenceno por el sistema acetato de manganeso-ácido perclórico.

Se repite el ensayo del ejemplo 27, sustituyendo el ácido sulfúrico con ácido perclórico de igual concentración. A los 10 minutos, el 28% de los iones de manganeso está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 27 la mezcla de la reacción. Se comprueba así que el 76% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares:

m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato) : 97%;
m-bis(1-hidroxietil)benceno (en forma de diacetato) : indicios ;
m-etilacetofenona : 3%.

Ejemplo 31

Este ejemplo ilustra la oxidación del m-dietilbenceno por el sistema de acetato de cobalto-ácido sulfúrico.

Se mantiene a 25° C., bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmos



férica, una solución que comprende 0,05 moles/l de m-dietilbenceno, 0,20 moles/l de acetato de cobalto y 0,5 moles/l de ácido sulfúrico en ácido acético. A los 20 minutos, está reducido el 44% de los iones de cobalto. Se trata entonces y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 27. Se comprueba así que el 55% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares:

- m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato): 70%
- m-bis(1-hidroxietil)benceno (en forma de diacetato) : 4%;
- m-etilacetofenona : 24%;
- m-(1-hidroxietil)acetofenona : 2%.

Ejemplo 32

Este ejemplo ilustra la oxidación del m-dietilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido fosfórico.

Se repite el ensayo del ejemplo 31 sustituyendo el ácido sulfúrico con ácido fosfórico de igual concentración. A los 10 minutos, el 30% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 39% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato): 79%;
- m-bis(1-hidroxietil)benceno (en forma de diacetato) : 6%;
- m-etilacetofenona : 15%.

Ejemplo 33

Este ejemplo ilustra la oxidación del m-dietilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido perclórico.

Se repite el ensayo del ejemplo 31 sustituyendo el ácido sulfúrico con ácido perclórico de una concentración de 1,0 moles/l. A los 10 minutos, el 47% de los iones de cobalto está reducido y el análisis



sis muestra que el 79% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato): 86%;
5 m-bis(1-hidroxietil)benceno (en forma de diacetato) : 4%;
m-etilacetofenona : 10%.

Ejemplo 34

Este ejemplo ilustra la oxidación del m-dietilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

- 10 Se repite el ensayo del ejemplo 31 sustituyendo el ácido sulfúrico con ácido tricloroacético de una concentración de 1,5 moles/l. A los 30 minutos, el 23% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 42% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado para dar origen a los productos siguientes de oxidación, cuyas proporciones
15 relativas están expresadas en porcentajes molares :

- m-(1-hidroxietil)etilbenceno (principalmente en forma de acetato): 90%;
m-bis(1-hidroxietil)benceno (en forma de diacetato) : 3%;
m-etilacetofenona : 7%.

- Operando en las mismas condiciones, pero en ausencia de ácido tri
20 cloroacético, el 10% solamente de los iones de cobalto está reducido a las 2 horas (es decir un tiempo 4 veces más largo que en el ensayo anterior) y el 9% solamente del m-dietilbenceno se ha transformado dando origen a los productos siguientes :

- m-(1-hidroxietil)etilbenceno (en forma de acetato) : 36%;
25 m-etilacetofenona : 64%.

Aquí también, se ve que, en ausencia de activador, no sólo está fuertemente frenada la reacción, sino que su selectividad queda completamente alterada.

Ejemplo 35

- 30 Este ejemplo ilustra la influencia del oxígeno sobre la oxidación



del m-dietilbenceno por el sistema oxidante utilizado en el ejemplo anterior.

Se repite el ensayo del ejemplo 34, pero esta vez, agitando la mezcla de la reacción en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica. A los 30 minutos, el 17% de los iones de cobalto está reducido y el análisis muestra que el 44% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- m-etilacetofenona : 66%;
- 10 m-(1-hidroxietil)etilbenceno : 17%;
- Acetato de m-(1-hidroxietil)etilbenceno : 16%;
- m-bis(1-hidroxietil)benceno : 1%.

Continuando el mismo ensayo hasta las 24 horas, el 57% de los iones de cobalto está reducido y el 89% del m-dietilbenceno empleado se ha transformado dando origen a los productos siguientes :

- 15 m-etilacetofenona : 73%;
- m-(1-hidroxietil)etilbenceno : 2%;
- Acetato de m-(1-hidroxietil)etilbenceno : 10%;
- m-bis(1-hidroxietil)benceno : 5%;
- 20 m-(1-hidroxietil)acetofenona : 3%;
- m-diacetilbenceno : 7%.

Si se comparan estos resultados con los del ejemplo 34, se ve que, en presencia de oxígeno, el hidrocarburo es oxidado con preferencia en cetona más bien que en alcohol.

25 Ejemplo 36

Este ejemplo ilustra la oxidación del acetato de m-(1-hidroxietil)etilbenceno por el sistema acetato de cobalto-ácido fosfórico.

Se mantiene a 25° C., bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,05 moles/l de acetato de m-(1-hidroxietil)etilbenceno, 0,10 moles/l de acetato de cobalto y



1,0 mol/l de ácido fosfórico. A las 4 horas, el 43% de los iones de cobalto está reducido. Se trata entonces la mezcla de la reacción por un método de extracción análogo al utilizado en el ejemplo 27 y se analiza igualmente el extracto por cromatografía en fase de vapor.

5 Se comprueba así que el 25% del éster empleado se ha transformado para dar origen a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

m-bis(1-hidroxietil)benceno (principalmente en forma de diacetato):95%

m-etilacetofenona : 3%;

10 m-(1-hidroxietil)acetofenona : 2%.

Estos resultados, unidos a los de los ejemplos 29 a 34, muestran que, para oxidar los dos sustituyentes de un dialquilaromático por el procedimiento de la invención, puede ser ventajoso operar en dos etapas sucesivas, más bien que en una sólo vez como en el ejemplo 28.

15 Al leer la descripción y los ejemplos anteriores, el especialista se dará cuenta de que la presente invención no se limita a las condiciones ni a los reactivos indicados en ellos y que distintas variantes y modificaciones pueden ser introducidas en ellos, sin por ello apartarse del espíritu de la invención ni de su alcance, tal como se ha descrito.

20

N O T A

EN RESUMEN: La presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.-Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical alquilo - un átomo de hidrógeno del cual, cuando menos, se encuentra en posición alfa con respecto al núcleo aromático - caracterizado por consistir en hacerse reaccionar en fase líquida dicho compuesto con un sistema oxidante que

30 comprende un compuesto metálico elegido en el grupo constituido por



969

las sales de cobalto y de manganeso trivalentes y un activador elegido en un grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 20^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro así como sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C.

2^a.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical alquilo - un átomo de hidrógeno del cual, cuando menos, se encuentra en posición alfa con respecto al núcleo aromático - caracterizado por consistir en hacerse reaccionar, en presencia de un disolvente difícilmente oxidable en las condiciones de la reacción, dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende un compuesto metálico elegido en el grupo constituido por las sales carboxílicas de cobalto y de manganeso trivalentes y un activador elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro, y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es una sal de cobalto.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el componente metálico es una sal de manganeso.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es la sal de un ácido graso que comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es un acetato.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el radical alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono.



8ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo constituido por los ácidos grasos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, así como sus ésteres metálicos y t-butílicos.

5 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

10 10ª.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical alquilo - 2 átomos de hidrógeno del cual, cuando menos, se encuentran en posición alfa con respecto
10 al núcleo aromático con producción selectiva de un éster - caracterizado por consistir en hacerse reaccionar, en presencia de un ácido graso que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende un compuesto metálico elegido en el grupo constituido por las sales carboxílicas de cobalto y de mangane-
15 so trivalentes y un activador elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro, y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C., y en ausencia de oxígeno molecular.

20 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es una sal de cobalto.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es una sal de manganeso.

25 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 10ª a 12ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es la sal de un ácido graso que comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto metálico es un acetato.

30 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que el radical alquilo comprende de 1 a 4 átomos de



carbono.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

17ª.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático
5 que comprende cuando menos un radical alquilo que tiene más de un átomo de carbono - y un átomo de hidrógeno del cual, cuando menos, se encuentra en posición alfa con respecto al núcleo aromático con producción selectiva de una cetona - caracterizado por consistir en hacerse reaccionar en fase líquida dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto de un ácido carboxílico y un
10 activador elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro, y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30 y 100° C. y a una presión parcial
15 de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas.

18ª.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical alquilo con más de un átomo de carbono - y un átomo de hidrógeno del cual, cuando menos, se encuentra en posición alfa con respecto al núcleo aromático con producción
20 selectiva de una cetona - caracterizado por consistir en hacerse reaccionar, en presencia de un disolvente difícilmente oxidable en las condiciones de la reacción, dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto de un ácido carboxílico y un activador
25 elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro, y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C. y a una presión parcial de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas.

19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 17ª y 18ª, caracterizado por el hecho de que la sal de cobalto es la sal de un ácido
30



96g :

graso que comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

20ª.- Procedimiento según la reivindicación 19ª, caracterizado por el hecho de que la sal de cobalto es acetato de cobalto.

21ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 17ª y 18ª, caracterizado por el hecho de que el radical alquilo comprende de 2 a 4 átomos de carbono.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo constituido por los ácidos grasos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, así como sus ésteres metílicos y t-butílicos.

23ª.- Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

24ª.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical metilo directamente unido al núcleo aromático con producción selectiva de un aldehído, caracterizado por consistir en hacerse reaccionar en fase líquida dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende la sal de manganeso de un ácido carboxílico y un activador elegido en el grupo formado por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro, así como sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C. y a una presión parcial de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas.

25ª.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical metilo directamente unido al núcleo aromático con producción selectiva de un aldehído, caracterizado por consistir en hacerse reaccionar, en presencia de un disolvente difícilmente oxidable en las condiciones de la reacción, dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende la sal de manganeso de un ácido carboxílico y un activador elegido en el grupo constituido



1959

do por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C. y a una presión parcial de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas.

26^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 24^a/y 25^a, caracterizado por el hecho de que la sal de manganeso es la sal de un ácido graso que comprende de 2 a 20 átomos de carbono.

27^a.- Procedimiento según la reivindicación 26^a, caracterizado por el hecho de que la sal de manganeso es acetato de manganeso.

28^a.- Procedimiento según la reivindicación 25^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo constituido por los ácidos grasos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono, así como sus ésteres metílico y t-butílicos.

29^a.- Procedimiento según la reivindicación 28^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

30^a.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical metilo directamente unido al núcleo aromático con producción selectiva de un ácido, caracterizado por consistir en hacerse reaccionar en fase líquida dicho compuesto con un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto de un ácido carboxílico y un activador elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro así como sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100° C. y a una presión parcial de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas.

31^a.- Procedimiento de oxidación de un compuesto alquilaromático que comprende cuando menos un radical metilo directamente unido al núcleo aromático con producción selectiva de un ácido, caracterizado



por consistir en hacerse reaccionar, en presencia de un disolvente
dificilmente oxidable en las condiciones de la reacción, dicho com-
puesto con un sistema oxidante que comprende la sal de cobalto de
un ácido carboxílico y un activador elegido en el grupo constituido
5 por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 10^{-3} y que
son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de bo-
ro, y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -30° y 100°
C. y a una presión parcial de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 at-
mósferas.

10 32ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 30ª y 31ª, carac-
terizado por el hecho de que la sal de cobalto es la sal de un áci-
do graso que comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

33ª.- Procedimiento según la reivindicación 32ª, caracterizado
por el hecho de que la sal de cobalto es el acetato de cobalto.

15 34ª.- Procedimiento según la reivindicación 31ª, caracterizado
por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo constituí-
do por los ácidos grasos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono
así como sus ésteres metílicos y t-butílicos.

20 35ª.- Procedimiento según la reivindicación 34ª, caracterizado
por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

25 36ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, ca-
racterizado por el hecho de que el activador es elegido en el grupo
constituido por los ácidos sulfúrico, perclórico, p-toluensulfónico,
trifluoroacético, tricloroacético, tribromoacético, dicloroacético,
fosfórico y monocloacético, el trifluoruro de boro y sus mezclas.

37ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de
recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se so-
licita registrar para España, - - - - -

p o r

30 " PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE COMPUESTOS ALQUILAROMATICOS "



Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de treinta y siete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 AGO. 1969

P.A.,

PEDRO FELIX MAÑA
P. P.