



DC: 1969

374695

374695

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-07

SUBCLASE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE ESTERES DE ACIDOS ALCANOCARBOXILICOS
SATURADOS".

Prioridad: Patente luxemburguesa n.º 57.618 del 20-12-68

ES

374695

118



1 Este invento se refiere a un procedimiento para la
preparación de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos satu-
rados.

5 Los ácidos alcanocarboxílicos con un número par de
átomos de carbono se encuentran en la naturaleza como com-
ponentes de los aceites y grasas y como tales son indispen-
sables para la nutrición humana y animal. Debido a las pre-
dicciones sobre la cantidad de grasa que debe ser produci-
da anualmente y a la escasez de grasa que ya se ha estable-
10 cido, no es sorprendente que se esté considerando la forma
de superar esta escasez o de impedir que la escasez aumen-
te. A este respecto, es conveniente evitar en lo posible
el uso de aceites y grasas comestibles para fines técni-
cos, tales como la preparación de ácidos grasos a partir
de los mismos, por ejemplo para la fabricación de jabón.
15 Esto puede conseguirse, entre otros medios, preparando
sintéticamente los ácidos alcanocarboxílicos requeridos a
partir de otros orígenes, con lo cual es innecesario resig-
narse a la restricción que impone la naturaleza proporcio-
nando fundamentalmente ácidos alcanocarboxílicos con un
20 número par de átomos de carbono.

El presente invento proporciona una solución muy
satisfactoria para la preparación de estos ácidos alcanocarboxílicos en forma de sus ésteres.

25 Además de la hidrólisis o saponificación de los
aceites y grasas, también se conocen procedimientos de sín-
tesis para la preparación de ácidos alcanocarboxílicos. Por
ejemplo, es posible oxidar o deshidrogenar los alcoholes
correspondientes o introducir el grupo carboxilo mediante
30 química de compuestos organometálicos. Con ayuda de manua-

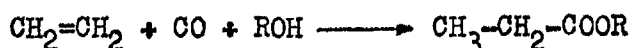
374695 18



1 les y bibliografía técnica, puede ser ampliada fácilmente la enumeración de los métodos posibles.

Entre los diversos métodos de preparación de ácidos alcanocarboxílicos y sus ésteres, se ha prestado gran atención a lo que es conocido como oxo-reacción o hidrofornilación. En esta reacción, los compuestos orgánicos alquénicos no saturados reaccionan con monóxido de carbono e hidrógeno para formar aldehidos. Cuando se aplican mayores cantidades de hidrógeno se obtienen alcoholes; sin hidrógeno pueden obtenerse ácidos en presencia de agua, y cuando se encuentran presentes alcoholes, pueden obtenerse sus ésteres. Consúltese, por ejemplo, J. Falbe, "Synthesen mit Kohlenmonoxyd" (1967). A partir de los aldehidos o alcoholes así obtenidos pueden prepararse los ácidos correspondientes por oxidación o deshidrogenación. Sin embargo, para obtener los ácidos ha de preferirse una síntesis de una sola etapa.

La ecuación de la reacción para el eteno es la siguiente:



En el caso de los homólogos del eteno es algo más complicado debido a que además del ácido o sus ésteres de cadena lineal, también se forma una gran cantidad de ácido o éster con cadena ramificada. Según la bibliografía, se forma aproximadamente el 50 % de compuestos de cadena ramificada (véase E.R. Tucci, Industrial and Engineering Chemistry Research and Development, Vol. 7, págs. 32-38 (1968), especialmente página 35).

Las investigaciones se han limitado en general a los homólogos próximos del eteno. Se ha observado que el grado de conversión disminuye al aumentar el peso molecular

374695¹⁸

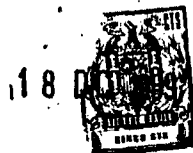


1 de los alquenos de partida y en el caso de los alquenos
con más de 7 átomos de carbono, las velocidades de reac-
ción y los rendimientos son demasiado bajos para un proce-
5 dimiento técnicamente atractivo. Por ejemplo, Tucci - loc.
cit. pág. 35 - afirma que la velocidad de reacción en la
oxonación de 1-hexeno se reduce con lo que las conversio-
nes de olefina disminuyen al 47 %. Este mismo hecho ha si-
do observado por D.R. Levering y A.L. Glasebrook, J. Org.
Chem. 23, 1836-1839 (1958), y por W. Reppe et al., Ann.
10 582, 38-71 (1953).

Aunque en la ecuación de reacción anterior no apa-
rece el hidrógeno, se ha encontrado que la formación de
ácidos alcanocarboxílicos y de sus ésteres es estimulada
por pequeñas cantidades de hidrógeno; esto es atribuido a
15 la formación del catalizador activo.

También se ha encontrado que la presencia de piri-
dina y otras bases provoca la reacción. Se supone que el
efecto favorable ha de ser atribuido a la formación de sal
o a la formación de complejo del catalizador activo con la
20 base orgánica. Akio Matsuda e Hiroshi Uchida, Bulletin
Chem. Soc. Japan 38, págs. 710-715 (1965), convierten pro-
peno por reacción con monóxido de carbono y metanol en pre-
sencia de una pequeña cantidad de hidrógeno y un exceso de
piridina, calculado sobre el catalizador, en una mezcla de
25 butanoato de metilo e isobutanoato de metilo con un rendi-
miento bastante bueno y una velocidad de conversión inicial
que es tan alta como la velocidad inicial de la hidroformi-
lación. Se ha encontrado que otras bases orgánicas, como
dimetilnilina, quinoleína, 2-metilpiridina, trietilamina,
30 piperidina y bencilamina, son mucho menos efectivas. En su

374695



1 mejor experiencia, los investigadores citados encontraron
un porcentaje de conversión del 92 % y aislaron butanoato
de metilo y metilpropanoato de metilo en una relación mo-
lar de 78 a 22 aproximadamente. Esta elevada relación de
5 compuestos lineales a compuestos ramificados también se
obtiene en la conversión de alquenos con monóxido de carbo-
no e hidrógeno en alcoholes en presencia de fosfinas (Tucci,
loc. cit. pág. 35). No obstante, no se observa formación de
10 ácidos en presencia de agua cuando se omite el hidrógeno
en la última conversión.

Debido a la brusca reducción del rendimiento y de
la velocidad de la reacción de hidroformilación cuando au-
menta el número de átomos de carbono en el alqueno de par-
tida, también puede esperarse este brusco descenso en el
15 proceso de hidrocarboxilación e hidroesterificación. Por
ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.868.813 se afir-
ma que la conversión de 1-octeno en los ésteres metílicos
de ácidos con un átomo de carbono más, a 205-210° y 306-
340 atmósferas manométricas, solamente da unos rendimien-
tos inferiores al 53 %, utilizando un tiempo de reacción
20 superior a 7 horas y un promotor; sin este promotor sola-
mente se obtiene un rendimiento del 6 %.

Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que los
alquenos superiores pueden ser convertidos rápidamente en
25 ésteres de ácidos alcanocarboxílicos con un alto grado de
conversión, con lo que se forma un mayor porcentaje de isó-
meros de cadena lineal, agregando a la mezcla de reacción
una pequeña cantidad de hidrógeno y una base orgánica.

El invento puede ser descrito como un procedimien-
to para la preparación de ésteres de ácidos alcanocarboxí-

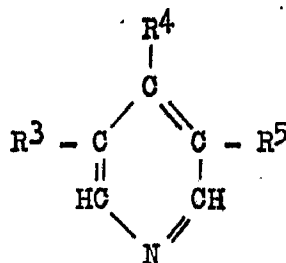
30

374695

18



1 licos saturados, en el cual los alquenos de fórmula gene-
ral $R^1-CH=CH-R^2$, donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidro-
carburo alifático no ramificado y R^2 representa un grupo
5 hidrocarbonado, conteniendo R^1 y R^2 reunidos de 5 a 18 áto-
mos de carbono, se convierten por reacción con monóxido de
carbono y un alcohol monovalente primario o secundario,
utilizando como catalizador un compuesto de cobalto en pre-
sencia de una cantidad de hidrógeno comprendida entre 0,01
y 0,125 moles por mol de monóxido de carbono y por lo me-
10 nos una base orgánica de fórmula general:



15 donde R^3 , R^4 y R^5 pueden representar todos ellos hidrógeno
o bien uno o más puede representar un grupo alquilo alifá-
tico de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo o un gru-
po bencilo, siendo los restantes símbolos hidrógeno o pu-
diendo representar dos símbolos adyacentes un anillo bencé-
20 nico o un anillo bencénico hidrogenado junto con los dos
átomos de carbono del anillo de piridina al cual están uni-
dos, siendo el restante hidrógeno o un grupo alquilo de 1
a 4 átomos de carbono, a una temperatura comprendida entre
25 110° y $220^\circ C$ y a una presión no inferior a 50 atmósferas.

Con fines técnicos es conveniente partir de una
mezcla de alquenos isómeros, preferiblemente de 1-alquenos
de fórmula general $CH_2=CH-R^2$. Es evidente que también se
puede partir de una mezcla de alquenos homólogos.

30 Se ha encontrado que, por el procedimiento de este

374695

118



1 invento utilizando pequeñas cantidades de hidrógeno y piridi
na y homólogos con dos posiciones 2 libres, se obtienen a par
tir de 1-alquenos y a partir de una mezcla de alquenos isóme
ros, un producto de reacción conteniendo un elevado porcenta-
5 je, en la mayoría de los casos superior al 70%, de ésteres de
ácidos de cadena lineal, mientras que si se omite la base or-
gánica este porcentaje es mucho más bajo (alrededor del 50%).

Por ácidos de cadena lineal se entiende en esta
memoria un ácido cuyo grupo carboxílico se encuentra en un
10 grupo $-CH_2-$. Cuando el monóxido de carbono y el alcohol se
adicionan al átomo de carbono terminal del grupo R^1 o del -
1-alqueno (en el que $R^1 = H$), se obtienen ésteres de ácidos
de cadena lineal de acuerdo con la definición anterior inde-
pendientemente del tipo de grupo R^2 , que es retenido. Evi-
15 dentemente, durante la reacción tiene lugar la migración del
doble enlace y el monóxido de carbono y el alcohol se adi-
cionan de preferencia al átomo de carbono terminal. La con-
versión de los alquenos isómeros transcurre más lentamente.
Evidentemente la isomerización es el factor que determina -
20 la velocidad de conversión.

La conversión de 1-alquenos con longitudes de ca-
dena de 7 a 14 átomos de carbono transcurre a una velocidad
comparable. La conversión de 1-heptadecano transcurre a --
una velocidad menor, pero todavía es comparable con la de -
25 una mezcla de alquenos isómeros. La conversión de 1-eicoseno
transcurre a una velocidad marcadamente inferior. Sin em--
bargo, en todos los casos el procedimiento del invento da
productos que contienen un elevado porcentaje de compues--
tos de cadena lineal. El invento también está caracterizado
30 porque se forma una mezcla de ésteres de ácidos alcanocar--



374695

1

boxílicos de cadena lineal y ramificada que contiene por lo menos el 70 % de ésteres de cadena lineal.

5

El procedimiento puede realizarse con diversos alcoholes monovalentes: primarios, como metanol, etanol, butanol, 1-octanol, 2-etilhexanol, fenilmetanol y secundarios: isopropanol, 2-octanol y ciclohexanol. Los secundarios reaccionan a una velocidad ligeramente menor, pero los resultados son comparables. También son adecuados para uso los alcoholes sustituidos como 2-metoxietanol. De preferencia se utiliza el metanol. Los alcoholes polivalentes, como el glicol y el glicerol, reaccionan difícilmente.

10

15

20

25

30

La relación molar de alcohol a alqueno puede variar entre amplios límites, por ejemplo entre 8:1 y 1:1. La velocidad de reacción solo depende ligeramente de la concentración del alcohol. Asimismo, se puede utilizar todavía menos alcohol pero entonces el rendimiento teórico está determinado naturalmente por la cantidad de alcohol. Cuando los alquenos han de ser convertidos casi cuantitativamente, es ventajoso aplicar un exceso de alcohol. La mezcla de reacción puede contener un pequeño porcentaje de agua, que siempre se encuentra presente debido a las reacciones que se producen, por ejemplo la esterificación de los ácidos formados a partir de las sales de cobalto o la acetalización de los aldehídos formados como subproducto o que puede ser introducida en la mezcla mediante el alcohol y/o la base piridina. Hasta el 5 % de agua en el metanol, por ejemplo, no influye demasiado en los resultados. Incluso puede deducirse de las experiencias que una pequeña cantidad de agua en la mezcla de reacción ejerce un efecto favorable.



374605

1 Los catalizadores adecuados derivan del cobalto.
Se supone que se forman compuestos carbonilcobálticos a par-
tir de los compuestos de cobalto durante la reacción; por lo tanto es
ventajoso comenzar con un compuesto de carbonilcobalto.

5 El catalizador es preferiblemente octacarbonildicobalto, que se supone que se convierte en hidrógeno tetra-
carbonilcobalto durante la reacción debido a la presencia
de hidrógeno. Además de octacarbonildicobalto, también se
pueden agregar sales de cobalto (II), como naftenato, ace-
tato, octanoato, decenoato, estearato y carbonato. Aunque
10 en presencia de estos compuestos de cobalto, las sustancias
reaccionantes reaccionan a una velocidad algo menor que en
presencia de octacarbonildicobalto, producen los mismos
resultados. Esto mismo ocurre en el caso del óxido de co-
balto (III), pero con este reactivo se ha observado un pe-
riodo de inducción. Sin embargo, son igualmente adecuados
15 otros oxo-catalizadores convencionales conteniendo cobalto.
Las sales de cobalto de ácidos inorgánicos como cianuros,
sulfatos y nitratos son menos adecuadas porque forman sub-
productos que atacan al aparato o perturban la conversión.

20 Se ha encontrado que cuando se calienta el cataliza-
dor durante la operación no se descompone en cobalto metá-
lico. Los compuestos de cobalto pueden ser separados lavan-
do con ácido, separando la base orgánica al mismo tiempo.
25 También es posible destilar la mezcla de reacción en conjun-
to. Después de la expulsión de la piridina, el compuesto de
cobalto pasa a las sales de cobalto de los ácidos formados
y como tal permanecen en el residuo de destilación. Enton-
ces pueden ser agregados de nuevo como catalizador. Esto
30 permite la posibilidad de que el proceso sea continuo cir-

374695



1 culando los compuestos de cobalto en este proceso continuo.

La cantidad de catalizador, expresada en moles de cobalto por mol de alqueno, debe estar comprendida preferiblemente entre 0,004 y 0,064 moles/mol.

5 Se ha encontrado que la presencia de una pequeña cantidad de hidrógeno además de la base orgánica provoca un mayor grado de conversión y un elevado porcentaje de ésteres de cadena lineal en el producto de reacción. Por pequeña cantidad se entiende en esta memoria una proporción
10 no superior a 0,25 moles de hidrógeno por mol de monóxido de carbono.

La presencia de hidrógeno da lugar a aldehídos y sus acetales como subproductos principales. La formación de estos subproductos es suprimida mediante la adición de bases de piridina y su proporción nunca es superior a un
15 porcentaje del 5 % y principalmente está comprendida entre 1 y 3 %. En un proceso técnico pueden aceptarse estos porcentajes.

De preferencia, la cantidad de hidrógeno debe ser de 0,02-0,10 moles por mol de monóxido de carbono, aproximadamente. En condiciones por lo demás iguales (170°C, 0,06 moles de piridina, presión total 140 atmósferas) se han encontrado, por ejemplo en la conversión de 1-deceno con
20 monóxido de carbono y metanol, los siguientes resultados:

25

30

374695



TABLA I

<u>Hidrógeno (atm)</u>	<u>Deceno con vertido (%)</u>	<u>Esteres (moles %)</u>	<u>Esteres lineales (% de ésteres)</u>
0	69,5	68,4	70
8,5	88	82,6	70
20	83,4	75,2	69

Como resultado de una investigación de las bases orgánicas útiles, se ha encontrado que además de la piridina, son igualmente útiles los homólogos de piridina y los compuestos con anillos piridínicos condensados como isoquinoleína y sus homólogos, suponiendo que ambas posiciones 2 están sin sustituir.

Las bases adecuadas además de la piridina son, por ejemplo, las siguientes: 3-alkilpiridinas, 4-alkilpiridinas, 4-fenilpiridina, 4-bencilpiridina, 3,4-dialquilpiridinas, 3,5-dialquilpiridinas, 3,4,5-trialquilpiridinas, isoquinoleína, 4-alkilisoquinoleínas y alkilisoquinoleínas con un grupo alkilo sustituido en el núcleo bencénico. También pueden utilizarse mezclas de las bases activas, por ejemplo las asequibles técnicamente. Así, son bases orgánicas adecuadas para el invento las siguientes: 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 3-etilpiridina, 4-etilpiridina, 4-propilpiridina, 4-isopropilpiridina, 4-butilpiridina, 4-terc-butilpiridina, 3,4-dimetilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 3-metil-4-etilpiridina, 4-metil-3-etilpiridina y 3,4,5-trimetilpiridina.

Las bases piridínicas que no contienen dos posiciones 2 libres no provocan la conversión y no son adecuadas para uso en el procedimiento del invento; además, el porcentaje de ésteres de ácidos de cadena lineal no difiere

374605



1968

1 mucho del que puede ser obtenido por los métodos ya cono-
cidos (inferior al 60 %). Estas bases menos activas son
2,2'-bipiridilo, 2-metilpiridina, quinoleína, biquinolilo.
Es bastante significativo que tampoco la 3-cloropiridina
5 y la 3-bromopiridina provocan la conversión aunque tienen
posiciones 2 libres; por lo tanto no son tampoco adecuadas
para uso. También son menos activos otros compuestos nitro-
genados como 1,4-diazina, formamida, dimetilformamida y
10 acetonitrilo. No obstante, se ha encontrado que la presen-
cia de v.g. 2-metilpiridina en una base piridínica de ca-
lidad técnica que contiene las bases de acuerdo con este
invento no perturba su acción promotora.

Se ha encontrado que en la conversión de 1-deceno
con monóxido de carbono y metanol, utilizando octacarbo-
15 nildicobalto como catalizador, las piridinas 3- y 4-alquil
o aril-sustituídas son mejores promotores que la piridina.
En una experiencia en la que se observó la misma velocidad
máxima de conversión de 1-deceno, la cantidad de 4-metil-
piridina requerida para obtener esta velocidad máxima fue
20 inferior a la cantidad de piridina. A partir de la composi-
ción de las muestras extraídas durante la reacción se cal-
cula que la velocidad inicial de reacción utilizando piri-
dina (Ejemplo 1) es igual a $K = 5,1 \times 10^{-3}$ minutos⁻¹,
mientras que utilizando 4-metilpiridina (Ejemplo 15) esta
25 velocidad de reacción es mucho mayor: $K = 12,1 \times 10^{-3}$ mi-
nutos⁻¹.

La actividad promotora de la 4-metilpiridina es al-
go mayor que la de la 3-metilpiridina.

La actividad de la 3-etilpiridina, 4-bencilpiridina
30 y 4-fenilpiridina iguala a la de la 3-metilpiridina; la ac-

374695



1 tividad de 4-etilpiridina, 4-propilpiridina, 4-terc-butil-
piridina y 3,5-dimetilpiridina es igual a la de la 4-metil-
piridina. La piridina 3,4-disustituída presenta una activi-
dad algo mayor que las monosustituídas.

5 La conversión total depende de la cantidad de base
piridínica; el óptimo puede ser determinado de forma sen-
cilla por los expertos.

10 De preferencia, la cantidad de base piridínica de-
be estar comprendida entre 4 y 100 moles por mol de cobalto
presente en el catalizador.

15 La temperatura debe estar comprendida entre 110°
y 220°C. En el límite inferior la velocidad de reacción dis-
minuye demasiado y en el límite superior el catalizador se
descompone (salvo que se apliquen presiones de monóxido de
carbono excepcionalmente altas) y la velocidad de reacción
disminuye igualmente. Preferiblemente la temperatura está
comprendida entre 130° y 200°C, siendo entonces el catali-
zador suficientemente estable y la velocidad de reacción
suficientemente elevada para dar cantidades suficientes de
20 producto en un periodo de tiempo razonable.

25 La presión total puede variar entre amplios límites.
Se ha encontrado que cuanto mayor es la presión de monóxi-
do de carbono más elevada es la velocidad de reacción, pe-
ro una presión superior no tiene efecto apreciable sobre el
porcentaje de ésteres de cadena lineal formados o sobre el
porcentaje de subproductos. La presión total no debe ser
inferior a 50 atmósferas, preferiblemente superior a 125
atmósferas. No puede mencionarse un límite superior, pero
un límite práctico es el dado por el equipo técnico habi-
30 tual para presiones en este intervalo; no es necesario apli

374605



1 car un equipo técnico adaptado a presiones extraordinaria-
mente altas.

5 El procedimiento puede llevarse a cabo en forma
discontinua, semicontinua o continua. Ya se ha dicho que
después de destilar el alcohol, las bases, el alqueno no
convertido y los ésteres de ácidos alcanocarboxílicos, las
sales de cobalto residuales pueden ser utilizados de nuevo.
Por lo tanto, es ventajoso convertir los alquenos hasta el
10 grado más alto posible, pero por razones económicas puede
ser conveniente interrumpir la reacción cuando se ha con-
vertido más del 55 %, preferiblemente más del 85 % de al-
queno o separar las mezclas de un proceso continuo conte-
niendo hasta el 45 % de alqueno no convertido y preferible-
mente hasta el 15 %. Para una conversión lo más elevada po-
sible, el tiempo de reacción no debe ser inferior a 1 hora;
15 por razones económicas es preferible que no pase de 5 horas.

20 Se consigue una conversión prácticamente cuantita-
tiva mediante un proceso en el que los 1-alquenos son con-
vertidos en una mezcla de ésteres de ácidos de cadena li-
neal y ramificada, cuya porción ácida tiene de 8 a 18 áto-
mos de carbono, conteniendo como mínimo 70 % de ésteres de
ácidos de cadena lineal, por reacción con monóxido de car-
bono y un alcohol primario monovalente utilizando un com-
puesto de cobalto como catalizador, en presencia de una can-
25 tidad de hidrógeno no superior a 0,05 moles por mol de mo-
nóxido de carbono y por lo menos una base orgánica, de acuer-
do con la fórmula general mencionada anteriormente, a una
temperatura de 160-180°C y una presión de 210-230 atmósferas
durante un periodo de tiempo de 2-5 horas, después de lo
30 cual la mezcla de reacción es destilada y los ésteres son

374695



1 separados del exceso de alcohol y de la base y las sales de cobalto residuales son recicladas.

Los productos obtenidos por el procedimiento de este invento presentan como máximo un color solo ligeramente amarillo. No obstante, en su mayor parte son blancos.

Si se desea, los ésteres de cadena lineal pueden ser separados de los ésteres de cadena ramificada por métodos conocidos, v.g. mediante la conocida separación con urea. Tanto la mezcla como los ésteres de cadena lineal y ramificada por separado son de gran valor técnico.

La mezcla obtenida puede ser convertida, por ejemplo, en jabón o en monoglicéridos que pueden ser utilizados como emulgentes o plastificantes resistentes al frío; otros ésteres pueden ser empleados como aditivos de aceites minerales y lubricantes del tipo éster. Los ésteres de cadena ramificada pueden ser aplicados, por ejemplo, como plastificantes.

Los siguientes experimentos pueden servir para ilustrar el invento. Siempre que en estos experimentos la presión es expresada en atmósferas, este término significa atmósferas manométricas.

EJEMPLO 1

Los experimentos se realizaron en un autoclave de 300 ml con un dispositivo de agitación ajustable y las provisiones necesarias para mantener la temperatura deseada para refrigeración, entrada y salida de gases y tubo de muestreo. El autoclave se carga con 70 g (0,5 moles) de 1-deceno (que contiene más del 95 % de este compuesto), 64 g (2 moles) de metanol, 1,4 g (0,004 moles) de octacarbonildicobalto y 4,7 g (0,06 moles) de piridina. A continuación se introdu-



1 ce hidrógeno hasta que la presión es de 8,5 atmósferas y
de nuevo monóxido de carbono hasta 140 atmósferas. El con-
tenido del autoclave se calienta con agitación a 170°C du-
rante 6 1/4 horas, mientras la presión se mantiene a 140
5 atmósferas mediante la introducción de monóxido de carbono
adicional. A los tiempos indicados en la Tabla II se extraen
muestras que se analizan por cromatografía de gases a 120-
140° (columna de 200 x 0,4 cm; material de relleno, gel de
sílice cargado con 10 % de poliglicol; peso molecular me-
10 dio, 20.000), después de lo cual el catalizador se separa
de la muestra enfriada lavando con ácido clorhídrico 4 N.
Se demuestra que se encuentran presentes los siguientes com-
puestos: deceno, decano, undecanal, 1,1-dimetoxiundecano y
los ésteres metílicos de los ácidos undecanoico, y 2-, 3-,
15 4- y 5-decanocarboxílico. La composición de las muestras
(en moles %, calculados sobre el deceno convertido) está
dada en la Tabla II.

TABLA II

tiempo (min.)	éster metílico de				
	ácido un decanoico	ácido 2-deca nocarboxílico	ácido 3-de canocarbo- xílico	ácido 4+5- decanocar- boxílico	
30	50	34	7,4	1,9	2,6
90	35	44	9,3	2,7	3,9
195	25	51	11,7	3,7	6,1
375	12	57	13,2	4,5	7,7

25 Al cabo de 6 1/4 horas se interrumpe la reacción en-
friando el producto de reacción y liberando la presión. La
mezcla de reacción se lava con agua y con ácido clorhídrico
4 N y de esta forma se separan el metanol, la piridina y
30 el compuesto de cobalto.



374605

18

1 A continuación se saponifica la mezcla de reacción
y los ácidos grasos se liberan de los jabones así formados
por acidulación. Rendimiento 72 g; composición (determina-
5 da por cromatografía de gases después de conversión de la
muestra en los ésteres metílicos): 71 % de ácido undecanoi-
co, 15,5 % de ácido 2-decanocarboxílico, 5,7 % de ácido
3-decanocarboxílico, 5,2 % de ácido 4-decanocarboxílico y
1,8 % de ácido 5-decanocarboxílico.

EJEMPLO 2

10 A. El mismo autoclave del Ejemplo 1 se carga con 70 g
(0,5 moles) de 1-deceno, 32 g (1 mol) de metanol, 2,82 g
de octanoato de cobalto (II) de calidad técnica (contenien-
do 0,008 moles de cobalto), 20 g (0,25 moles) de piridina.
A continuación se introduce hidrógeno a una presión de 8,5
15 atmósferas y después monóxido de carbono hasta una presión
de 130 atmósferas. La mezcla de reacción se calienta con
agitación a 170° durante 6 horas, manteniendo la presión a
140 atmósferas mediante provisión de monóxido de carbono.
Después de enfriar y liberar la presión, se encuentra que
20 el autoclave contiene 132 g de producto de reacción; en un
aparato de destilación fraccionada se separan 105 g de este
producto de reacción, recogiendo las siguientes fraccio-
nes:

- 25
- a. 65 - 82°/760 mm (poca cantidad)
 - b. 37°/22 mm (piridina)
 - c. 60-125°/22 mm (pequeña cantidad)
 - d. 125-137°/22 mm (ésteres, 68 g = 85 %)

La fracción d. tiene la siguiente composición de-
terminada por análisis cromatográfico de gases:

30



374605

1

82,4 % de undecanoato de metilo

11,1 % de 2-decanocarboxilato de metilo

2,1 % de 3-decanocarboxilato de metilo

1,7 % de 4-decanocarboxilato de metilo

5

1,4 % de 5-decanocarboxilato de metilo

1,2 % de acetales de aldehidos.

B. El residuo de la destilación tiene el color violeta de los jabones de cobalto. Se devuelve al autoclave, después de lo cual se agregan una vez más 70 g de 1-deceno, 32 g de metanol y 20 g de piridina, mientras se introducen sucesivamente hidrógeno hasta una presión de 6 atmósferas y monóxido de carbono hasta una presión de 130 atmósferas. La mezcla de reacción se calienta durante 5 horas a 170°C, mientras se mantiene la presión a 130 atmósferas mediante la adición de monóxido de carbono. De acuerdo con el análisis cromatográfico de gases de una muestra, se encuentra que la mezcla de reacción tiene la siguiente composición (en moles %, calculado sobre el deceno convertido):

10

15

20

deceno no convertido 16 %

ésteres 82 %

ésteres lineales 79 % de la cantidad total de ésteres

acetales 2 %

EJEMPLO 3-8

25

En la misma forma descrita en el Ejemplo 1 se realizan los siguientes experimentos, en los que se varían la presión de hidrógeno, la cantidad de piridina y la temperatura. En todos los casos, el autoclave se carga con 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, 64 g (2 moles) de metanol y 1,4 g de octacarbonildicobalto (conteniendo 4 milimoles de co-

30

374695

18-D



1 balto); otros detalles y los resultados después de 6 horas
 están indicados en la Tabla III (a título de comparación
 se incluyen las cifras del Ejemplo 1 en dicha Tabla, mien-
 tras que los Ejemplos A, B y C, de los cuales se ha omitido
 5 el hidrógeno y la piridina o uno cualquiera de estos dos,
 quedan fuera de la invención).

TABLA III

Ej.	Temp. (°C)	Piridina (moles)	Hidrógeno (atm)	Deceno convertido (%)	Esteres (moles %)	Esteres lineales (% de los ésteres)
10 A	170	0	0	26	24	52
B	170	0	8,5	74	62	55
C	170	0,06	0	70	68	70
1	170	0,06	8,5	94	90	70
3	170	0,06	20	83	75	69
15 4	170	0,12	8,5	96	92	73
5	170	0,24	8,5	98	94	77
6	135	0,06	8,5	93	89	78
7	135	0,12	8,5	96	95	76
8	210	0,06	8,5	63	61	73

EJEMPLOS 9-12

20 En la forma descrita en el Ejemplo 2A, se determina el efecto de la cantidad de hidrógeno en experiencias en las que se hacen reaccionar 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, 32 g (1 mol) de metanol y monóxido de carbono (hasta 130 atmósferas) a 170°C, en presencia de 2,82 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 8 milimoles de cobalto), 20 g (0,25 moles) de piridina y las cantidades de hidrógeno dadas en la Tabla IV. Se extraen muestras y se analizan al cabo de 0,25, 0,75, 2 y 5 horas.

30 Los resultados se encuentran en la Tabla IV:

374605

18 D



TABLA IV

1

5

10

15

20

25

30

<u>Ej.</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Hidrógeno (atm.)</u>	<u>Deceno con vertido (%)</u>	<u>Esteres (moles,%)</u>	<u>Esteres lineales (% de ésteres)</u>
9	0,25	1,5	30	29	83
10		3	33	32	82
11		6	44	42	83
12		12	44	40	81
9	0,75	1,5	48	47	83
10		3	49	48	82
11		6	55	53	81
12		12	62	59	82
9	2	1,5	67	63	79
10		3	75	74	81
11		6	70	67	80
12		12	79	74	80
9	5	1,5	91	90,5	79
10		3	92	90	80
11		6	93	90	79
12		12	93	88	80

EJEMPLOS 13-29

En la forma descrita en el Ejemplo 2A se realizan experimentos en los que se hacen reaccionar a 170°C, 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, 32 g (1 mol) de metanol y monóxido de carbono (hasta 130 atmósferas), en presencia de 2,82 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 8 milimoles de cobalto), 8,5 atmósferas de hidrógeno y el tipo y cantidad de base orgánica dado en la Tabla V. A excepción de la piridina técnica (p.e. 100-150°C) constituida por 10 % de piridina, 32 % de 2-metilpiridina, 20 % de 3-metilpiridina, 25 %



1 de 4-metilpiridina y 12 % de dimetilpiridinas, todas las bases tienen una pureza del 95-99 %; p.f. 4-fenilpiridina, 75,5-77°C. En la Tabla V se dan otros detalles y los resultados.

5 TABLA V

Ej.	Base orgánica		Deceno convertido (%) después de			Esteres (moles %) después de 5 h	Esteres lineales (% de los ésteres)
	Tipo	cantidad (g) (moles)	0,25 h	0,75 h	5 h		
11	piridina	20 0,25	44	70	93	85	79
10	13 piridina técnica	20	32	63	89	85	81
	14 3-metilpiridina	10 0,11	39	71	96	95	73
	15* 4-metilpiridina	5,6 0,06	66	99		95	73
15	16 4-metilpiridina	10 0,11	49	80	97	93	80
	17 4-metilpiridina técn.	10 0,11	52	79	95	91	82
	18 3-etilpiridina	13,6 0,11	45	76	97	92	80
	19 4-etilpiridina	13,6 0,11	54	82	96	92	82
20	20 4-propilpiridina	15,3 0,11	54	78	96	92	82
	21 4-terc-butilpiridina	17,1 0,11	51	78	93	91	82
	22 4-fenilpiridina	19,6 0,11	41	71	92	90	81
	23 4-bencilpiridina	21,4 0,11	46	75	94	90	80
25	24 3,4-dimetilpiridina	6,8 0,055	42	67	95	92	82
	25 3,4-dimetilpiridina	13,6 0,11	50	82	89	86	84
	26 3,5-dimetilpiridina	13,6 0,11	54	83	95	92	82
	27 3-metil-4-etilpiridina	15,3 0,11	53	82	89	87	84
	28 4-metil-3-etilpiridina	15,3 0,11	51	84	90	87	83
30	29 isoquinoleína	5,0 0,04			59	56	75

374695



1 * En este experimento, se utilizan 64 g (2 moles) de metanol e hidrógeno a 6 atmósferas y 1,4 g de octacarbonildicobalto (conteniendo 4 milimoles de cobalto) como catalizador.

5 EJEMPLOS 30-40

En la forma descrita en el Ejemplo 1 se realizan experimentos en los que se varía el tipo de alqueno. Los 1-alquenos presentados en la Tabla VI tienen una pureza del 95 % como mínimo; la mezcla de 1-alquenos usada en el Ejemplo 36 contiene 92 % de 1-alquenos y está constituida por 2 % de deceno, 23 % de undeceno, 23 % de dodeceno, 24 % de trideceno, 25 % de tetradeceno y 3 % de pentadeceno; los 2-heptenos y 3-heptenos (Ejemplos 37 y 38) son mezclas de isómeros cis y trans que contienen 95 % de hepteno; la mezcla de alquenos isoméricos utilizada en el Ejemplo 39 contiene menos del 5 % de 1-alquenos y está constituida por 1 % de deceno, 36 % de undeceno, 41 % de dodeceno, 20 % de trideceno y 2 % de tetradeceno.

Se hace reaccionar el alqueno con 64 g (2 moles) de metanol (en los Ejemplos 30, 37, 38 y 40 con 77 g = 2,4 moles) y monóxido de carbono (hasta 130 atmósferas) en presencia de 1,4 g de octacarbonildicobalto (conteniendo 4 milimoles de cobalto) (en los Ejemplos 30, 37, 38 y 40: 1,68 g = 4,8 milimoles de cobalto), 20 g (0,25 moles) de piridina (en los Ejemplos 30, 37, 38 y 40: 24 g = 0,3 moles, en el Ejemplo 5: 19 g = 0,24 moles) y 8,5 atmósferas de hidrógeno (en el Ejemplo 40: 7 atmósferas), a 170° durante 5 horas (Ejemplo 5: 6 horas).

En la Tabla VI se dan el tipo y la cantidad de alqueno y los resultados obtenidos.

374695¹⁸



TABLA VI

Ej.	Tipo	Alqueno		Esteres (moles, %)	Esteres lineales (% de los ester)	
		Cantidad (g)	Cantidad convertida (%)			
5	30	1-hepteno	59	95	94	83
	5	1-deceno	70	98	94	77
	31	1-undeceno	70	99	96	75
	32	1-dodeceno	70	98	92	73
	33	1-trideceno	70	96	92	72
10	34	1-heptadeceno	70	92	86	71
	35	1-eicoseno	70	79	76	71
	36	mezcla de 1-alquenos	70	98	95	74
	37	2-hepteno	59	92	90	82
	38	3-hepteno	59	91	90	78
15	39	mezcla de alquenos	70	89	87	70
	40	4-metil-1-penteno	51	89	89	76

La composición de los ésteres de los experimentos 36 y 39 se encuentra en la Tabla VII (se da entre paréntesis el porcentaje de ésteres de cadena lineal).

TABLA VII

Ej.	Composición (%)					
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
36	1,5	23,6 (74)	24,0 (75)	23,6 (71)	22,4 (75)	4,9
39	1,3	35,3 (71)	42,3 (66)	19,6 (71)	1,5	-

EJEMPLOS 41-43

Como en los Ejemplos 30, 37 y 38, se convierten a 135°C 70 g de hepteno en condiciones iguales en todo a excepción de que se emplean 9 g (0,11 moles) de piridina. Los resultados al cabo de 5 horas se encuentran en la Tabla VIII.

374695

18 D



TABLA VIII

<u>Ej.</u>	<u>Alqueno</u>	<u>alqueno con vertido (%)</u>	<u>ésteres (moles,%)</u>	<u>Esteres lineales (% de ésteres)</u>
41	1-hepteno	91	88	80
42	2-hepteno	47	44	71
43	3-hepteno	51	50	66

Para obtener resultados comparables, debe elegirse preferiblemente una temperatura de reacción más elevada para la conversión de alquenos que apenas tienen algún doble enlace terminal o no tienen ninguno.

EJEMPLOS 44-50

Se realizan con diferentes alcoholes experimentos similares a los descritos en el Ejemplo 1, en los que las cantidades de 1-deceno dadas en la Tabla IX se convierten con la cantidad establecida de alcohol y monóxido de carbono (a 130 atmósferas) en presencia de 2,83 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 8 milimoles de cobalto), 20 g (0,25 moles) de piridina y 6 atmósferas de hidrógeno a 170°C durante 5 horas. Los resultados se encuentran en la Tabla IX.

1

5

10

15

20

25

30

374695
1374695



TABLA IX

Ej.	Alcohol		1-deceno		ésteres (moles, %)	ésteres lineales (% de és- teres)
	naturaleza	cantidad (g)	cantidad (g)	conver- tido (%)		
11	metanol	32	70	93	91	79
44	etanol	46	70	87	83	77
45	isopropanol	56	65	56	55	71
46	butanol	64	60	77	74	75
47	1-octanol	85	46	63	60	71
48	2-octanol	85	46	56	52	73
49	2-etilhexanol	58	63	63	62	74
50	2-metoxietanol	65	60	87	86	77

EJEMPLOS 51-54

Se realizan experimentos similares a los descritos en el Ejemplo 1, en los que la cantidad de metanol se varía en la forma indicada en la Tabla X. Se convierten a 170°C, durante 5 horas, 70 g (0,5 moles) de 1-deceno (en el Ejemplo 52: 66 g = 0,42 moles), con metanol y monóxido de carbono (a 130 atmósferas), en presencia de 2,82 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 8 milimoles de cobalto), 20 g (0,25 moles) de piridina y 6 atmósferas de hidrógeno. En la Tabla X se encuentran los resultados.

TABLA X

Ej.	metanol		deceno con vertido(%)	ésteres (moles %)	ésteres li- neales(% de los ésteres)
	(moles)	relación mo- lar a deceno			
51	4	8:1	72	66	75
52	2	4:1	93	91	79
11	1	2:1	93	91	79
53	0,65	1,3:1	85	82	80
54	0,5	1:1	88	86	78

374695 18



EJEMPLOS 55-59

1

5

10

15

El efecto de los diferentes compuestos de cobalto mostrado en la Tabla XI se determina en experimentos similares a los descritos en el Ejemplo 1. La cantidad de compuesto de cobalto es tal que se encuentran presentes 8 milimoles de cobalto (en el Ejemplo 5: 4 milimoles), calculados como cobalto metálico. Las sales derivan todas de cobalto bivalente. En los experimentos, se hacen reaccionar 66 g (0,42 moles) de 1-deceno (en el Ejemplo 5: 70 g = 0,5 moles) con 60 g (1,9 moles) de metanol (en el Ejemplo 5: 64 g = 2 moles, en los Ejemplos 58 y 59: 30 g = 0,94 moles) y monóxido de carbono (a 130 atmósferas; en el Ejemplo 5 a 140 atmósferas), en presencia del compuesto de cobalto, 20 g (0,25 moles), de piridina (en el Ejemplo 5: 19 g = 0,24 moles) y 7 atmósferas de hidrógeno (en el Ejemplo 5: 8,5 atmósferas), a 170° durante 5 horas (en el Ejemplo 5: 6 horas). La Tabla XI muestra los resultados.

TABLA XI

20

25

30

Ej.	Compuesto de cobalto tipo	% Co	1-deceno convertido (%)	ésteres (moles %)	ésteres de cadena lineal (% de los ésteres)
5	Co ₂ (CO) ₈		97,5	94,4	77
52	octanoato	17	93	91	79
55	decenoato	6	88	85	77
56	decenoato	8	89	86	77
57	estearato	9,4	89	87	78
58	carbonato básico	47	94	91	81
59	trióxido		95	93	81

374695 18



EJEMPLOS 60-61

El efecto de la concentración del catalizador resulta evidente en los experimentos similares al Ejemplo 2A, utilizando octanoato de cobalto (II) como catalizador. En estos experimentos, se hacen reaccionar 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, 32 g (1 mol) de metanol y monóxido de carbono (a 130 atmósferas) a 170°C, en presencia del octanoato de cobalto (II), 20 g (0,25 moles) de piridina y 6 atmósferas de hidrógeno durante 5 horas. La cantidad de catalizador y los resultados se encuentran en la Tabla XII.

TABLA XII

Ej.	<u>Catalizador</u>		<u>deceno con vertido (%)</u>	<u>ésteres (moles %)</u>	<u>ésteres lineales (% de los ésteres)</u>
	<u>(g)</u>	<u>(moles Co)</u>			
60	1,41	0,004	75	74	80
11	2,82	0,008	93	91	79
61	5,64	0,016	95	92	79

EJEMPLOS 62-63

Se estudia la influencia de pequeñas cantidades de agua en la mezcla de reacción en experimentos comparables al Ejemplo 1, en los que se convierten 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, a 170°C, con monóxido de carbono (a 130 atmósferas) y 32 g (1 mol) de metanol, al que se agrega algo de agua, en presencia de 6 atmósferas de hidrógeno, 2,82 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 8 milimoles de cobalto) y 20 g (0,25 moles) de piridina, durante 5 horas. La Tabla XIII contiene los resultados.

3746058

DIC 1963



TABLA XIII

1

<u>Ej.</u>	<u>Agua en me- tanol (%)</u>	<u>1-decano con vertido(%)</u>	<u>ésteres (moles %)</u>	<u>ésteres linea- les (% de los ésteres)</u>
11	0	93	91	79
62	2	97	94	81
63	5	96	91	82

5

En el Ejemplo 63 se detecta alrededor de 1 % de pro-
ductos superiores.

10

EJEMPLOS 64-68

Se estudia la influencia de la presión total en ex-
perimentos similares a los del Ejemplo 1, en los que se con-
vierten 70 g (0,5 moles) de 1-decano con monóxido de carbo-
no y 32 g (1 mol) de metanol en presencia de 2-82 g de octa-
noato de cobalto (II) (conteniendo 8 milimoles de cobalto)
y 20 g (0,25 moles) de piridina. Después de agregar hidró-
geno al autoclave hasta una presión de 6 atmósferas, se in-
troduce monóxido de carbono a la presión indicada en la Ta-
bla XIV. A continuación se calienta el contenido del auto-
clave a 170° o 190°C, manteniendo la presión indicada y su
composición se analiza después de 2 y 5 horas. A una pre-
sión de 60 atmósferas se observa un periodo de inducción
de 15 minutos aproximadamente. La Tabla XIV contiene los
resultados.

15

20

25

30

374695 18



TABLA XIV

<u>Ej.</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>Presión (atm.)</u>	<u>1-deceno con vertido (%)</u>	<u>ésteres (moles %)</u>	<u>ésteres lineales (% de los ésteres)</u>
<u>Después de 2 h:</u>					
64	170	60	40	36	83
65	170	100	65	61	81
11	170	130	70	67	80
66	170	220	87	85	81
67	190	130	65	62	78
68	190	220	86	82	79
<u>Después de 5 h:</u>					
64	170	60	62	59	82
65	170	100	88	85	81
11	170	130	93	91	79
66	170	220	98	95	80
67	190	130	87	85	75
68	190	220	97	94	78

EJEMPLOS 69-80

Se estudia la cantidad óptima de 4-metilpiridina en experimentos similares a los descritos en el Ejemplo 2A: se hacen reaccionar 70 g (0,5 moles) de 1-deceno con monóxido de carbono y 32 g (1 mol) de metanol en presencia de octanoato de cobalto (II) como catalizador, 8,5 atmósferas de hidrógeno y 4-metilpiridina, encontrándose la temperatura, la presión total, la cantidad de 4-metilpiridina y la cantidad de catalizador en la Tabla XV, que también contiene los resultados. El Ejemplo 82 se incluye para que los resultados sean más completos. En el Ejemplo 69 se utilizan 1,4 g de octacarbonildicobalto como catalizador.

374695

18



TABLA XV

1

5

10

15

20

25

30

Ej.	4-metil-pi-ridina		Temp. (°C)	CO a (atm)	Cat. (g)	deceno con vertido % después de			Este res (moles %)	Esteres lineales (% de los esterés)
	(g)	(mmoles)				0,25 h	1,5 h	5 h		
69	2,5	28	110	220	(1,4)	30	85	84	80	
70	2,5	28	135	130	2,82	33	69	85	83	
71	5	55	135	130	2,82	46	78	95	82	
72	10	110	135	130	2,82	3	16	39	80	
73	10	110	150	130	2,82	30	84	93	82	
74	5	55	170	130	2,82	35	64	91	80	
16	10	110	170	130	2,82	49	80	97	80	
75	10	110	170	130	5,64	48	84	95	81	
76	20	210	170	130	2,82	56	83	92	84	
77	30	320	170	130	2,82	25	75	80	86	
78	10	110	170	220	2,82	57	87	97	80	
82	10	110	170	220	5,64	61	91	95	80	
79	10	110	170	220	11,28	58	91	92	80	
80	10	110	190	130	2,82	30	64	87	78	

EJEMPLO 81

Se introducen en el autoclave descrito en el Ejemplo 1, 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, 32 g (1 mol.) de metanol, 5,6 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 16 milimoles de cobalto) y 20 g (0,25 moles) de piridina. Se introduce hidrógeno hasta que se alcanza una presión de 6 atmósferas y después monóxido de carbono hasta que la presión es de 220 atmósferas. La mezcla de reacción se calienta a 170°C con agitación durante 5 horas, manteniendo la presión a 220 atmósferas mediante introducción de monóxido de carbono.

Las muestras tomadas durante este experimento tie-



1

5

10

15

20

25

30

nen la composición dada en la Tabla XVI.

TABLA XVI

<u>Tiempo de reacción (horas)</u>	<u>1-deceno con vertido (%)</u>	<u>ésteres (moles %)</u>	<u>ésteres lineales (% de los ésteres)</u>
0,25	62	60	83
0,75	81	79	82
2	96	94	81
5	99	97	81

Por lo tanto, el procedimiento puede ser controlado de tal forma que el alqueno es convertido casi completamente, lo que es muy ventajoso para un proceso continuo ya que no es necesario el reciclado de alqueno no convertido.

EJEMPLO 82

En la forma descrita en el Ejemplo 1, se introducen en un autoclave 70 g (0,5 moles) de 1-deceno, 32 g (1 mol) de metanol, 5,64 g de octanoato de cobalto (II) (conteniendo 16 milimoles de cobalto) y 10 g (0,11 moles) de 4-metilpiridina. Se introduce hidrógeno a una presión de 8,5 atmósferas y después monóxido de carbono hasta que la presión es de 220 atmósferas. La mezcla de reacción se calienta a 170° mientras se agita durante 5 horas, manteniendo la presión mediante la introducción de monóxido de carbono.

Las muestras tomadas durante este experimento tienen la composición indicada en la Tabla XVII.

33-
374605

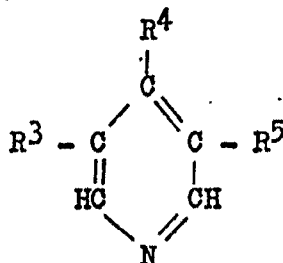
18 DIC.



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos saturados, en el que se convierten, a una temperatura comprendida entre 110° y 220°C y a una presión no inferior a 50 atmósferas, unos alquenos de fórmula general R¹-CH=CH-R², donde R¹ es hidrógeno o un grupo hidrocarburo alifático no ramificado y R² representa un grupo hidrocarburo, conteniendo R¹ y R² juntos de 5 a 18 átomos de carbono, por reacción con monóxido de carbono y un alcohol monovalente primario o secundario, utilizando un compuesto de cobalto como catalizador en presencia de una cantidad de hidrógeno de 0,01 a 0,125 moles por mol de monóxido de carbono y de por lo menos una base orgánica de fórmula general:



donde R³, R⁴ y R⁵ pueden representar todos hidrógeno o uno o más de los mismos representan un grupo alquilo alifático de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo o bencilo, siendo los restantes símbolos hidrógeno o bien dos símbolos adyacentes pueden representar un anillo bencénico o un anillo bencénico hidrogenado junto con los dos átomos de carbono del anillo de piridina al que están unidos, siendo el restante hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se convierten alquenos de fórmula general CH₂=CH-R².

374695



1

3. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que el alcohol monovalente es metanol.

5

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1-3, en el que el catalizador es un compuesto de carbonilcobalto.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el compuesto de carbonilcobalto se forma durante la reacción.

10

6. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad de catalizador expresada en moles de cobalto por mol de alqueno está comprendida entre 0,004 y 0,064.

15

7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad de hidrógeno está comprendida entre 0,02 y 0,1 moles por mol de monóxido de carbono.

20

8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, en el que la base orgánica contiene una metilpiridina.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en el que la base orgánica es 4-metilpiridina.

25

10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en el que la cantidad de base orgánica está comprendida entre 4 y 100 moles por mol de catalizador expresado como cobalto.

11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, en el que la temperatura está comprendida entre 130° y 200°C.

30

12. Un procedimiento según cualquiera de las Reiv-

374605 18



1 vindicaciones 1 a 11, en el que la presión es superior a 125 atmósferas.

5 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, en el que se forma una mezcla de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos de cadena lineal y ramificada que contiene por lo menos 70 % de ésteres de ácidos de cadena lineal.

10 14. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, en el que se convierte más del 55 % de alqueno.

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 14, en el que se convierte más del 85 % de alqueno.

15 16. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 15, en el que el tiempo de reacción es de 1 hora como mínimo.

17. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 16, en el que el tiempo de reacción es de 5 horas como máximo.

20 18. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que los 1-alquenos son convertidos en una mezcla de ésteres de ácidos alcanocarboxílicos de cadena lineal y de cadena ramificada de 8 a 18 átomos de carbono, conteniendo como mínimo el 70 % de ésteres de ácidos de cadena lineal, por reacción con monóxido de carbono y un alcohol primario monovalente utilizando como catalizador un compuesto de cobalto en presencia de una cantidad de hidrógeno no superior a 0,05 moles por mol de monóxido de carbono convertido y por lo menos una base orgánica de acuerdo con la fórmula general de la Reivindicación 1, a 160-180°C y a 210-230 atmósferas durante

25

30



374695

18

1

2-5 horas, después de lo cual la mezcla de reacción es destilada y las sales de cobalto residuales son recicladas.

5

19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDOS ALCANOCARBOXILICOS SATURADOS".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de treinta y seis páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de diciembre de 1969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30