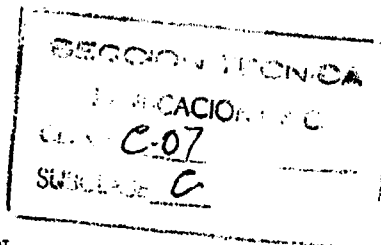


Case Fc.1128

382048



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



por "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ACIDO FENILACÉTICO
POR CARBONILACION DE CLORURO DE BENCILO", a favor de
la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente
en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la síntesis del ácido
fenilacético por carbonilación del cloruro de bencilo.

- La preparación del ácido fenilacético a partir de
cloruro de bencilo y óxido de carbono ha sido objeto de nu-
5. merosas investigaciones en el pasado. La técnica de la car-
bonilación se ha originado de los estudios efectuados por
W. Reppe (Ann. 582, pág. 1). Más tarde, la carbonilación a
presión atmosférica de los haluros alílicos (G.P.
Chiusoli, Gazz. Chin. Ital. (1959), 1332; y Chim. e Ind.
10. (Milan) 41, 1959, 503) ha permitido realizar ulteriores

POOR
QUALITY



- progresos. Los derivados bencílicos similares se han carbonilado con catalizadores de cobalto a presión atmosférica de CO (R.F. Heck. McDaniel Crest-Hércules Powder Co., patente norteamericana 3.116.306) con catalizadores
5. a base de rodio a presiones altas de CO (J. Tsuji, Nippon Kagaku Zashi 88, 1967, 687) y con catalizadores a base de níquel, a presión atmosférica de CO (L. Cassar y M. Foà, solicitud de patente italiana Nº de Serie 14359 A/68). El uso de sales de hidrocarbonilo de cobalto
10. para preparar ésteres a partir de alcoholes y CO está descrito en una patente de la BASF (patente inglesa 713.515).

Todos estos procesos, sin embargo, implican diversos inconvenientes, que radican sobre todo en el uso de presiones elevadas, en la necesidad de preparar a parte del catalizador en condiciones distintas de las condiciones de síntesis, en los rendimientos bastante bajos y en la escasa velocidad de reacción o en el uso de disolventes especiales.

15.

Por el contrario, con el procedimiento que es objeto de este invento, resulta posible obviar todos los inconvenientes mencionados y se ofrece la posibilidad de obtener ácido fenilacético por carbonilación a presión atmosférica, con preparación del catalizador in situ, en las mismas condiciones que las de síntesis, con rendimientos prácticamente cuantitativos, con gran rapidez de reac-

20.

25.

= 3 =

382048

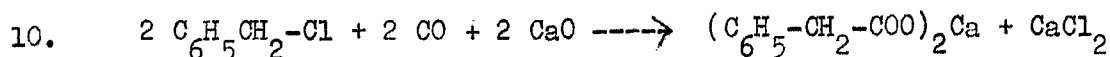


ción y utilizando como disolvente mezclas de metanol y agua,

El procedimiento objeto de este invento se caracteriza por efectuarse en presencia de un sistema catalítico (A) constituido por una sal de cobalto, una aleación de

5. hierro y manganeso y promotores sulfurados, en un disolvente hidroalcohólico y utilizando como agente neutralizante el óxido de calcio.

La reacción global que explica la formación de la sal cálcica del ácido fenilacético es la siguiente:



El ácido fenilacético libre puede obtenerse luego fácilmente por simple desplazamiento con ácidos minerales fuertes.

15. El catalizador (A) se prepara a partir de una sal soluble de cobalto, una aleación de Fe/Mn (que contiene alrededor de 80% de manganeso) y un agente promotor sulfurado, en metanol o en una mezcla de metanol y agua, bajo presión atmosférica de óxido de carbono y a temperaturas comprendidas entre 10 y 80°C (preferentemente, entre 25 y 35°C). La

20. concentración de la sal de cobalto en la solución está comprendida entre 0,3 y 1 mol por litro; por cada mol de sal de cobalto se utilizan 1 a 2 moles de manganeso, en forma de una aleación de hierro y manganeso.

25. La aleación de hierro y manganeso se muele previamente para que pase por un tamiz de 5000 mallas por cm^2 .



Los agentes promotores sulfurados preferidos son el sulfuro sódico y el tiosulfato sódico y se utilizan en cantidades de 0,01 a 0,1 mol por mol de sal de cobalto.

La mezcla se agita bien por 2 a 3 horas.

5. La mezcla catalítica resultante se diluye por 4 a 12 veces (de preferencia, 6 a 9 veces) con una cantidad suplementaria de metanol y agua. La concentración del agua en la mezcla está comprendida entre 0 y 35% (de preferencia 15 a 25%).

10. La mezcla obtenida se lleva a la temperatura de 20 a 80°C (de preferencia, 50 a 60°C). El óxido de carbono se mantiene a 1 atmósfera, absoluta aproximadamente sobre la solución bien agitada. Se añade el cloruro de bencilo en unas 3 horas y en cantidad de 25 a 50% (de preferencia, 35 a 45%) respecto al peso del disolvente.

15. También el óxido de calcio se añade gradualmente y debe hallarse siempre en exceso, en la mezcla de reacción, respecto al cloruro de bencilo añadido. El uso de la mezcla hidroalcohólica permite la neutralización más fácil de la acidez que se forma durante la reacción y, por lo tanto, mejor protección del sistema catalítico, con el aumento consiguiente de la actividad catalítica.

20. Al final de la reacción, se recupera el disolvente por destilación. De la sal cálcica del ácido fenilacético así obtenido se puede liberar, por adición de un ácido fuerte

25.

382048



(de preferencia, el ácido clorhídrico), el ácido fenilacético, que luego puede extraerse con un disolvente orgánico.

5. Actuando tal como se ha descrito antes, los rendimientos respecto al cloruro de bencilo están comprendidos entre 95 y 98% y se logra una producción de ácido fenilacético equivalente a 60-150 moles por mol de cobalto.

10. El ácido fenilacético así obtenido se usa en la síntesis de perfumes (fenilacetato de feniletilo, fenilacetato de bencilo) o, después de halogenarlo, para la síntesis del insecticida "Phentoate".

El ejemplo que sigue sirve para ilustrar el invento, sin limitar su alcance.

EJEMPLO

15. En un matraz de 2 litros provisto de agitador, embudo de alimentación de líquidos, embudo de alimentación de sólidos, termómetro, refrigerador de agua y medidor del pH, se introducen 90 cc de metanol, 10 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,20 g de sulfuro sódico y 0,75 g de tiosulfato sódico. Se pone la mezcla en agitación (500 revoluciones por minuto) y se
20. introducen 4,5 g de una aleación de manganeso y hierro (Mn 80%), molida a más de 10.000 mallas por cm^2 . La absorción de CO se inicia de inmediato y dura 3 horas.

En total se absorben 3,2 litros normales de CO

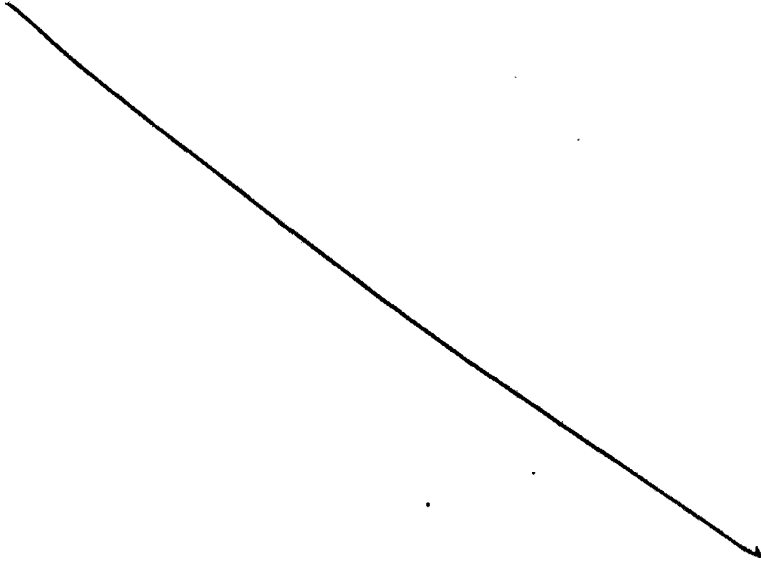
382048



- (85 % de la absorción teórica). Se añaden a la suspensión metanólica así obtenida 500 cc de metanol y 195 cc de agua, se la pone en agitación, se lleva la temperatura hasta 55°C y se añaden en 3 horas 300 g de cloruro de bencilo y 141 g de óxido de calcio, mientras se mantiene la mezcla bajo una capa de óxido de carbono. Terminada la adición, se mantiene la mezcla en agitación por una hora más.
- 5.

Se absorben en total 49 litros normales de óxido de carbono.

10. Se añaden a la mezcla 230 cc de agua y, por destilación, se recuperan 625 cc de una mezcla de agua y metanol que contiene 11% de agua y que puede usarse para pruebas ulteriores.

- Luego se agregan al residuo de la destilación
15. 209 cc de ácido clorhídrico concentrado (44 g de HCl en 100 cc) y 350 cc de dicloroetano. Se separa la capa acuosa inferior y se evapora la fase orgánica superior hasta que está completamente seca, lo que da 313 g de ácido fenilacético al 99%.
- 



382048

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19996 A/69 del 23.7.69.

5. 1. Procedimiento para obtener ácido fenilacético por carbonilación de cloruro de bencilo, caracterizado por hacerse reaccionar cloruro de bencilo y óxido de carbono bajo presión atmosférica y a temperaturas de 20° a 80°C, en una solución de agua y metanol que contiene de 0 a 35% de agua, en presencia de un catalizador constituido por una sal de cobalto, una aleación de hierro y manganeso y agentes promotores sulfurados y utilizando óxido de calcio como agente neutralizante, y a continuación tratarse con un ácido mineral fuerte la sal cálcica así obtenida, para liberar el
10. ácido fenilacético.
- 15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la sal de cobalto es el cloruro cobaltoso.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que los agentes promotores sulfurados se eligen entre los sulfuros alcalinos y los tiosulfatos.
- 20.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por usarse el óxido cálcico en cantidades iguales a lo menos a 1 mol de cloruro de bencilo.

382048



5. Procedimiento para obtener ácido fenilacético por carbonilación de cloruro de bencilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 8 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Julio de 1970

p.a.

JAME ISERN
[Handwritten signature]

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ