

P - 45.856

Fc. 1190

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>001</u>
SUBCLASE <u>C</u>

384609

Memoria descriptiva

384609<sup>16</sup> 00



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ italiana

con domicilio en Foro Buonaparte 31, Milán, Italia.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
COMPUESTOS AROMATICOS CARBOXILADOS"  
(Clase Internacional C07c)

384609

16



5 El presente invento concierne a un procedimiento mejorado para la preparación de compuestos aromáticos carboxilados (es decir ácidos carboxílicos, sales, ésteres y amidas de estos ácidos) por reacción de cloruros, bromuros y yoduros aromáticos con óxido de carbono y con compuestos que contienen hidrógeno activado, en presencia de níquel-tetracarbonilo.

10 Los compuestos obtenidos constituyen materias primas que tienen importantes aplicaciones. En efecto, son utilizados en diversos campos tecnológicos tales como, por ejemplo, en la preparación de resinas alcídicas (ácido benzoi-  
co), de colorantes y pigmentos (ácido naftoico), de colorantes azoicos (ácido antranílico), y de plastificantes (ésteres de alcohol de elevado peso molecular de ácido ftálico).

15 Es sabido carbonilar halogenuros orgánicos (cloruros, bromuros, yoduros) en la presencia de níquel-tetracarbonilo y de compuestos que contienen hidrógeno activado. Sin embargo, la carbonilación de cloruros y bromuros es sólo posible a temperatura elevada y a presiones elevadas (aproximadamente 300°C y mayores de 250 atmósferas, respectivamente), a causa de que la introducción del grupo CO es favorecida en la dirección Cl ---> Br---> I, por lo cual sólo los yoduros aromáticos pueden ser carbonilados también a la presión ambiente.

25 Estas condiciones de trabajo complicadas afectan de modo negativo a los aspectos económicos de los procedimientos, reduciendo frecuentemente su interés industrial real.

30 Por lo tanto, es un objeto de este invento proporcionar un procedimiento simple y barato para la preparación

384609

16



de compuestos aromáticos carboxilados tales como, por ejemplo, ácidos aromáticos carboxílicos y sus derivados (sales, ésteres, amidas) con una elevada selectividad, partiendo de halogenuros aromáticos y en particular de cloruros y bromuros.

5

Este y todavía otros objetos, que resultarán más evidentes para el técnico en la materia a partir de la descripción que sigue, se logran, de acuerdo con este invento, por un procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos carboxilados, tales como ácidos carboxílicos aromáticos y sus derivados (sales, ésteres, amidas), por carbonilación de cloruros, bromuros, yoduros aromáticos y sus derivados con óxido de carbono, en la presencia de níquel-tetra carbonilo y de un compuesto que contiene hidrógeno activado, escogido entre agua, alcoholes y aminas.

10

15

El procedimiento está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un medio disolvente orgánico particular que tiene una elevada constante dieléctrica y en la presencia de una base orgánica o inorgánica, sustancialmente a la presión ambiente y a temperaturas comprendidas entre 20°C y 130°C y, eventualmente, en presencia de halogenuros salinos.

20

Bases apropiadas son bases inorgánicas tales como: NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y similares, o bases orgánicas del tipo: NR<sub>3</sub>, NHR<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>R, en que R es un radical hidrocarbonado (radicales alcohilo, cicloalcohilo, arilo, etc.), que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, o sus mezclas. La base tiene también la función de bloquear el ácido halohídrico que se forma durante la reacción.

25

30



Los halogenuros salinos consisten en un catión escogido entre  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NR}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , en que R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y en un anión escogido entre  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , y además deben ser solubles, al menos parcialmente, en el medio de reacción.

La reacción de carbonilación puede ser representada esquemáticamente por la siguiente ecuación:



que Ar es un radical arilo que consiste en 1 a 4 anillos bencénicos unidos de cualquier modo; X es un halógeno escogido entre Cl, Br, e I; Y-H es un compuesto que contiene H activado; Y representa: -OH, -OR, -NR<sub>2</sub>, -NHR, en que R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Los radicales arilo pueden contener, a su vez, diversos constituyentes tales como halógenos (Cl, Br, I), grupos alcoholo, carboxilo -COOH, alcóxicarbonilo -COOR', acilo -COR', oxhidrilo -OH, alcoxi -OR', amino NH<sub>2</sub>, alcoholamino -NHR', dialcoholamino -NR'<sub>2</sub>, amido CONH<sub>2</sub> y CONR'<sub>2</sub>, nitrilo -CN, sulfoxi -SOR', sulfona SO<sub>2</sub>R', etc., en que R' es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

En cuanto al medio de reacción, se pueden utilizar diversos disolventes orgánicos tales como: ésteres saturados, alcano-nitrilos (tales como acetonitrilo), amidas saturadas (tales como hexametil-fosforamida y dimetilformamida), dialcohol-ureas, sulfóxidos (tales como dimetil-sulfóxido). Preferiblemente, se utilizan disolventes con una elevada constante dieléctrica, de hasta más de 30 Debye.

La reacción se lleva a cabo utilizando de 1 a 10

384609

16



moles del compuesto Y-H que contiene hidrógeno activado y de 1 a 10 moles del compuesto básico por 1 mol del halogenuro aromático ArX.

5 La concentración del halogenuro aromático de partida en el disolvente es mantenida preferiblemente entre 5 y 20% en peso.

Finalmente, el níquel-tetracarbonilo se utiliza en cantidades catalíticas.

10 La temperatura de reacción puede variar de 20 a 130°C, pero cuando se parte de cloruros aromáticos, está comprendida preferiblemente entre 70 y 120°C. La presión es mantenida sustancialmente a valores alrededor de la atmospérica.

15 El procedimiento se puede llevar a cabo de modo continuo o discontinuo. De acuerdo con una forma de realización preferida, la reacción se lleva a cabo alimentando todos los reactivos en el disolvente bajo cubierta de óxido de carbono y bajo la presión atmosférica.

20 Al final de la reacción, revelada por el cese de la absorción de CO o por la composición constante del producto bruto, se mezcla agua con la mezcla de reacción y los compuestos orgánicos son extraídos, de acuerdo con métodos conocidos, con un disolvente.

25 El procedimiento, debido a sus suaves condiciones de trabajo, prueba ser particularmente ventajoso. Una ventaja adicional está representada por la elevada selectividad de los rendimientos del producto deseado.

30 Finalmente, todavía otra ventaja está representada por la posibilidad de emplear materias primas (cloruros y bromuros aromáticos) que son baratos con relación a los



yoduros.

El invento será ilustrado ahora con más detalle por los siguientes ejemplos no limitativos.

5           Ejemplo 1. En un reactor que consiste en un matraz de 250 cm<sup>3</sup>, equipado con un agitador, un embudo de alimentación para los líquidos, un termómetro y un refrigerador de agua, y conectado con una botella de Mariotte que contiene óxido de carbono, se introdujeron 90 cm<sup>3</sup> de dimetil-sulfóxido, 9 cm<sup>3</sup> de agua, 5,5 g de KOH, 10 cm<sup>3</sup> de trietilamina y 3,0 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo.

10           Luego la temperatura fue llevada hasta 97°C y se añadieron 10 g de bromobenceno. A continuación, la mezcla de reacción fue mantenida a 98°C durante 7 horas al tiempo que se añadían gota a gota durante este período 3,5 g de  
15           KOH.

A partir del momento en que se añadió el bromobenceno se absorbieron 1.100 cm<sup>3</sup> de óxido de carbono.

20           Al final del ensayo, se añadieron a la mezcla de reacción 300 cm<sup>3</sup> de agua y luego ésta se extrajo con éter etílico. La porción ácida fue separada a continuación del extracto etéreo por lavado con una solución acuosa de bicarbonato. La solución de bicarbonato fue acidificada con HCl concentrado y fue extraída con éter etílico.

25           El extracto etéreo fue llevado luego hasta sequedad, para obtener de este modo un residuo de 5,0 g de ácido benzoico. La fracción neutra consistía en 2,0 g de bromobenceno y 0,7 g de benceno. El rendimiento de ácido benzoico con respecto al bromobenceno convertido ascendía a 80,5%.

30           Ejemplo 2. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup> equipado como el que se describe en el Ejemplo 1, se introdujeron 30 cm<sup>3</sup>

384609



de dimetilsulfóxido, 1,4 cm<sup>3</sup> de agua, 1,2 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo, 1,4 g de óxido de calcio, 1,2 g de NaBr y 3,9 g de 1-cloro-naftaleno. El conjunto fue llevado entonces a una temperatura desde 105 hasta 110°C y fue mantenido bajo  
5 agitación a esta temperatura durante 12 horas bajo una cubierta de CO.

Después de esto, el producto bruto fue tratado como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 3,8 g de ácido 1-naftoico. La fracción neutra (0,1 g) consistía en naftaleno y 1-cloronaftaleno. El rendimiento de ácido naftoico  
10 con respecto al producto de partida convertido ascendía a 93,4%.

Ejemplo 3. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup> equipado como el del Ejemplo 1 se introdujeron 30 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido, 1,4 cm<sup>3</sup> de agua, 1,2 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo,  
15 1,4 g de CaO, 2,5 g de cloruro de bencil-trimetil-amonio C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Cl y 3,9 g de 1-cloro-naftaleno.

Después de esto, la temperatura fue llevada a 105-110°C y la mezcla fue mantenida bajo agitación a esta  
20 temperatura durante 7 horas bajo una cubierta de CO.

El producto bruto fue tratado luego como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 3,7 g de ácido 1-naftoico. La fracción neutra (0,3 g) consistía en naftaleno (0,15 g) y 1-cloronaftaleno (0,15 g). El rendimiento de ácido naftoico con respecto al producto de partida convertido ascendía a 93%.

Ejemplo 4. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup> equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron 45 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido, 2,2 cm<sup>3</sup> de metanol, 1,8 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo,  
30 1,7 g de bromuro de sodio, 3,3 cm<sup>3</sup> de trietilamina y 5,0 g



de bromobenceno. A continuación, esta mezcla fue llevada a una temperatura de 100°C y fue mantenida a esta temperatura durante 6 horas bajo una cubierta de CO.

5 El producto bruto fue tratado luego como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 1,2 g de ácido benzoico. La fracción neutra contenía 2,8 g de benzoato de metilo. El rendimiento total de productos carboxilados ascendía a 96% con respecto al producto de partida convertido.

10 Ejemplo 5. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup>, equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron 95 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida H.CO.NMe<sub>2</sub>, 5 cm<sup>3</sup> de agua, 10 cm<sup>3</sup> de trietilamina, 1,0 g de NaOH y 4,0 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo. Después, esta mezcla fue llevada a 54°C y con ésta se mezclaron 10 g de bromobenceno. A continuación, la mezcla fue mantenida a 54°C durante 2 horas al tiempo que se añadían lentamente 7,0 cm<sup>3</sup> de trietilamina.

15 Después de esto, el producto bruto fue tratado como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 6,3 g de ácido benzoico. La fracción neutra contenía 0,3 g de benceno y 1,2 g de bromobenceno. El rendimiento de ácido benzoico con respecto al producto de partida convertido ascendía a 92%.

20 Ejemplo 6. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup> equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron 2,5 cm<sup>3</sup> de agua, 47,5 cm<sup>3</sup> de hexametil-fosforamida, 5 cm<sup>3</sup> de trietilamina, 0,5 g de NaOH, 2,0 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo y 5,0 g de cloronaftaleno. Después de esto, la temperatura fue elevada hasta 100°C y fue mantenida en este valor durante 22 horas, bajo una cubierta de CO.

25 El producto bruto fue tratado luego como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 2,6 g de ácido 1-naftoico

384609 16 OCT 1954



co. La fracción neutra contenía 1,3 g de naftaleno y 0,85 g de 1-cloronaftaleno. El rendimiento de ácido 1-naftoico con respecto al 1-cloronaftaleno convertido ascendía por lo tanto a 59,5%.

5                    Ejemplo 7. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup>, equipado co-  
mo el del Ejemplo 1, se introdujeron 0,6 cm<sup>3</sup> de agua, 40  
cm<sup>3</sup> de hexametilfosforamida, 11,0 cm<sup>3</sup> de hexilamina, 2,5 cm<sup>3</sup>  
de níquel-tetracarbonilo y 5,0 g de 1-cloronaftaleno. Des-  
pués de esto, la temperatura fue elevada hasta 110°C y a  
10                    continuación fue mantenida en este valor durante 34 horas,  
bajo una cubierta de CO.

El producto bruto fue tratado luego como en el  
Ejemplo 1, para obtener de este modo 2,7 g de ácido 1-naf-  
toico. La fracción neutra contenía 1,2 g de N-hexil-naf-  
15                    toilamida, 0,8 g de naftaleno y 0,6 g de cloro-naftaleno.

Los rendimientos de ácido naftoico y de N-hexil-  
-naftoilamida con respecto al cloronaftaleno convertido, as-  
cendían respectivamente a 58% y 17%.

20                    Ejemplo 8. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup>, equipado co-  
mo el del Ejemplo 1, se introdujeron 55 cm<sup>3</sup> de dimetil-sul-  
fóxido, 2,1 cm<sup>3</sup> de agua, 1,8 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo,  
3,2 g de cloruro de bencil-trimetil-amonio, 1,42 g de óxido  
de calcio y 5 g de bromo-mesitileno (bromo-2,4,6-trimetil-  
benceno). A continuación, la temperatura fue elevada a 100-  
25                    -110°C y al tiempo que se mantenía la temperatura en este  
valor, el producto fue mantenido bajo agitación durante 13  
horas bajo una cubierta de CO.

El producto bruto fue tratado luego como en el  
Ejemplo 1, para obtener de este modo 2,4 g de ácido 2,4,6-  
30                    -trimetil-benzoico. La fracción neutra contenía 1,7 g de

384609

16



bromo-mesitileno sin reaccionar. El rendimiento de ácido 2,4,6-trimetilbenzoico, con respecto al bromo-mesitileno reaccionado, ascendía a 89%.

5            Ejemplo 9. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup>, equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron 55 cm<sup>3</sup> de dimetil-sulfóxido, 2,1 cm<sup>3</sup> de agua, 1,8 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo, 2,1 g de óxido de calcio, 3,2 g de cloruro de bencil-trimetil-amonio y 4,0 g de ácido orto-clorobenzoico. Luego, la temperatura fue elevada hasta 110°C y fue mantenida en este valor durante 15 horas bajo una cubierta de CO.

10            El producto de reacción bruto tratado como en el Ejemplo 1, contenía 3,0 g de ácido ftálico, 0,12 g de benzoato de metilo y 1,0 g de ácido orto-clorobenzoico.

15            El rendimiento de ácido ftálico ascendía a 88% con respecto al producto de partida convertido.

20            Ejemplo 10. En un matraz de 100 cm<sup>3</sup>, equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron 2,1 cm<sup>3</sup> de agua, 50 cm<sup>3</sup> de dimetil-sulfóxido, 1,5 g de CaO, 1,8 cm<sup>3</sup> de níquel-tetracarbonilo, 3,0 g de cloruro de bencil-trimetil-amonio y 5,0 g de orto-bromo-anilina.

25            A continuación, la temperatura fue llevada hasta 114°C y fue mantenida en este valor durante 5 horas bajo una cubierta de CO. A partir del momento en que la mezcla alcanzó esta temperatura (114°C), se absorbieron 700 cm<sup>3</sup> de óxido de carbono.

30            Al final del ensayo, el dimetil-sulfóxido fue recuperado por destilación bajo vacío (20 Torr). Al residuo se añadieron entonces 300 cm<sup>3</sup> de agua y la mezcla fue llevada a un pH de 5-6 con HCl diluido, después de lo cual fue extraída con éter etílico (tres veces con 100 cm<sup>3</sup>). El ex-

384609



tracto etéreo fue secado a continuación sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y fue evaporado. El residuo del extracto etéreo (3,9 g) consistía principalmente en ácido alfa-aminobenzoico (ácido antranílico) (3,0 g). El rendimiento de ácido antranílico ascendía a 84% con respecto al producto de partida convertido.

Ejemplo 11. En un matraz de  $100 \text{ cm}^3$ , equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron  $2,0 \text{ cm}^3$  de agua,  $60 \text{ cm}^3$  de dimetil-sulfóxido, 1,5 g de níquel-tetracarbonilo, 1,5 g de CaO, 3,0 g de cloruro de bencil-trimetil-amonio, 4,85 g de para-bromo-acetofenona. La temperatura fue elevada luego a  $99^\circ\text{C}$  y fue mantenida en este valor durante 3 horas.

Luego se procedió como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 2,8 g de ácido para-acetilbenzoico. La fracción neutra (0,9 g), contenía 0,7 g de acetofenona y 0,2 g de orto-cloro-acetofenona.

El rendimiento de ácido para-acetil-benzoico ascendía a 70% con respecto al producto de partida convertido.

Ejemplo 12. En un matraz de  $100 \text{ cm}^3$ , equipado como el del Ejemplo 1, se introdujeron  $2,1 \text{ cm}^3$  de agua,  $1,8 \text{ cm}^3$  de níquel-tetracarbonilo, 1,5 g de CaO, 3,2 g de cloruro de bencil-trimetil-amonio,  $55 \text{ cm}^3$  de dimetil-sulfóxido y 5,0 g de 2-bromo-anisol. A continuación, la temperatura fue elevada hasta  $110^\circ\text{C}$  y fue mantenida en este valor durante 3 horas bajo una cubierta de CO.

Después de esto, se procedió como en el Ejemplo 1, para obtener de este modo 2,2 g de ácido orto-metoxibenzoico. El rendimiento de ácido orto-metoxibenzoico ascendió a 55% con respecto al producto de partida convertido.

Desde luego, excepto las limitaciones especificadas en la precedente memoria, las condiciones de trabajo de

384609

160



este procedimiento pueden ser hechas variar sin caer por ello fuera del espíritu y del alcance del invento propiamente dicho.

5        Esta solicitud que corresponde a la presentada en Italia, el 20 de Octubre de 1.969, bajo el Nº 23.584 A/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15        Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20        1.- Un procedimiento para la preparación de compuestos aromáticos carboxilados por la reacción de cloruros, bromuros y yoduros aromáticos simples o sustituidos, con óxido de carbono y un compuesto que contiene hidrógeno activado, escogido entre agua, alcoholes, aminas, en presencia de níquel-tetracarbonilo, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un medio disolvente orgánico con una elevada constante dieléctrica, en presencia de un compuesto básico, bajo una presión que es sustancialmente ambiente y a una temperatura comprendida entre 20º y 130ºC.

25        2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto básico es un compuesto inorgánico escogido entre: NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>

30        y NH<sub>3</sub>.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

384609



5 ción 1, caracterizado porque el compuesto básico es una ami  
na escogida entre las aminas de las fórmulas generales  $NHR_2$ ,  
 $NH_2R$  y  $NR_3$ , en que R es un radical hidrocarbonado, preferi  
blemente un radical alcohilo, que tiene un número de átomos  
de carbono comprendido entre 1 y 10.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica  
ción 1, caracterizado porque se lleva a cabo en la presen-  
cia de halogenuros salinos.

10 5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi  
caciones precedentes, caracterizado porque los disolventes  
orgánicos son escogidos entre ésteres saturados, alcanoni-  
trilos, amidas saturadas, dialcoholureas, sulfóxidos.

15 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindica  
ción 5, caracterizado porque los disolventes orgánicos tie  
nen una constante dieléctrica no menor de 30 Debye.

20 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi  
caciones precedentes, caracterizado porque se utilizan de  
1 a 10 moles del reactivo que contiene hidrógeno activado  
y de 1 a 10 moles del compuesto básico por 1 mol del haloge  
nuro orgánico.

8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi  
caciones precedentes, caracterizado porque trabajando con  
cloruros aromáticos la temperatura está comprendida preferi  
blemente entre 70° y 120°C.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindi  
caciones precedentes, caracterizado porque la concentración  
del halogenuro aromático en el disolvente es mantenida en-  
tre 5% y 20% en peso.

30 10.- Un procedimiento para la preparación de com  
puestos aromáticos carboxilados.

384609

16



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

16 OCT. 1970

Alberto de Elizaberré  
Por Poder.

22.9.70  
AMC/