

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO <b>448454</b>	(10) AI
	(21) FECHA DE PRESENTACION 1-6-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.601

HA Patente  
OZ 75047/76002  
Dr. La/Ro

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 24 389.4	2-6-75	Rep. Fed. Al.
P 26 03 026.2	18-1-76	Rep. Fed. Al.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DIALCONILICOS DE ACIDO MALONICO"

(71) SOLICITANTE (S)
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
521 Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Uwe Prange, Dr. Moustafa El Chahawi, Dr. Wilhelm Vogt y Dr. Hermann Richtzenhain.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 62.601

---

1  
5  
10 La presente invención comprende un procedimiento para la preparación de ésteres dialcohólicos de ácido malónico, por reacción de ésteres alcohólicos de ácidos halogeno acéticos con monóxido de carbono y alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, en presencia de un catalizador que contiene un compuesto de cobalto y de un alcohol, en el que se basa el alcoholato, como disolvente.

15 En lugar de los alcoholatos pueden encontrar también utilización hidróxidos de metales alcalinos en solución en los alcoholes.

20 Un procedimiento conocido para preparar ésteres dialcohólicos de ácido malónico consiste en la reacción de ácido cloroacético con un cianuro de metal alcalino para formar ácido cianoacético, saponificación del nitrilo y sub-  
siguiente esterificación para obtener el diéster (Ullmann 1960, volumen 12, página 192). En este procedimiento es insatisfactoria la sucesión de reacciones en varias etapas, así como la utilización de cianuros, cuya toxicidad representa un problema tanto en la manipulación como también en la eliminación de sus residuos, por lo que respecta a la protección del medio ambiente.

30 Además, se pueden obtener ésteres dialcohólicos

1 de ácido malónico a partir de ésteres de ácido cloroacéti -  
co con cantidades estequiométricas de  $\text{Na} [\text{Co}(\text{CO})_4]$  con  
formación de un compuesto de reacción por adición del hidró  
5 geno-cobalto-carbonilo como producto intermedio, y descompo  
sición de éste. (R.F. Heck y D.S. Breslow, J. Amer. Chem.  
Soc. 85, 2779-82 (1963)). Sin embargo, el rendimiento de es  
ta reacción es escaso.

Además, en algunas publicaciones se describe la  
carboxilación de ésteres alcohólicos de ácido acético en  
10 presencia de fenolatos en disolventes apróticos (G. Botta -  
cio, G.P. Chiusoli y M.G. Felicioli, Gazz. Chim. Ital. 103,  
105 (1973) y DOS 2 038 725).

A una realización técnica de estas reacciones se  
oponen, sin embargo, los rendimientos insatisfactorios y la  
15 complicada elaboración del producto de reacción.

Otro procedimiento se basa en la carbonilación de  
ésteres alcohólicos de ácido cloroacético con monóxido de  
carbono en un alcohol, en presencia de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  o carbonilo  
de hierro, y de un medio básico tal como carbonatos, bicar -  
20 bonatos, acetatos y fosfatos secundarios y terciarios de  
los metales alcalinos, así como óxidos de los metales alcali  
notérreos, tales como  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ , o aminas terciarias, con la  
condición de que, en el caso de estos compuestos, no tenga  
lugar la reacción posterior del éster malónico formado con  
25 ésteres de ácido halogeno acético, lo que sólo se consigue  
en el caso de un medio débilmente básico. Los inconvenientes  
de este procedimiento consisten en que en la reacción se for  
ma agua, lo que sólo permite una nueva utilización del al -  
cohol empleado después de eliminación del agua, en la con -  
30 centración muy elevada de catalizador y en las presiones

1 elevadas, así como, en el caso de la utilización de carbona-  
tos o bicarbonatos, en la formación de  $\text{CO}_2$ , lo que reduce  
la presión parcial del monóxido de carbono utilizado y por  
consiguiente requiere aparatos que soporten presiones ele-  
5 vadas (solicitud de patente española Nº 432.479).

Se ha encontrado ahora que se pueden preparar és-  
teres dialcohílicos de ácido malónico, de un modo inespera-  
do, por carbonilación de ésteres alcohólicos de ácidos halo-  
geno-acético, a presiones de 1 a 30 atmósferas absolutas de  
10 monóxido de carbono, en presencia de un catalizador de co-  
balto, con alcoholatos de metales alcalinos o alcalinoté-  
rreos, sin que en la reacción se forme  $\text{H}_2\text{O}$ , y sin que un la-  
vado de  $\text{CO}_2$  tenga que ser dispuesto con anterioridad a la  
devolución del monóxido de carbono. No se produce una carga  
15 del medio ambiente por sustancias dañinas.

Por consiguiente, inesperadamente, no se producen  
las conocidas reacciones de ésteres de ácido cloroacético y  
de alcoholatos alcalinos, así como tampoco las de ésteres  
malónicos con alcoholatos y ésteres de ácido cloroacético.

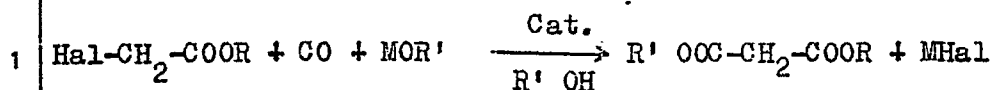
20 Si se hace reaccionar, por ejemplo, éster etílico  
de ácido cloroacético con etilato de sodio, se forma con  
buenos rendimientos éster etílico de ácido etoxiacético  
(Scheibler, Marhenkel y Nikilic, Ann. 458. 36 (1927)), y si  
se hace actuar éster etílico de ácido cloroacético sobre és-  
25 ter dietílico de ácido malónico en presencia de etilato de  
sodio, se forman éster trietílico de ácido carboxisuccínico  
y éster tetraetílico de ácido  $\beta$ -carboxi-tricarbalílico  
[Bischoff, Ber. 29, 966 (1896)]. Por consiguiente, es sor-  
30 prendente que se forme éster dialcohílico de ácido malónico  
con muy buenos rendimientos a partir de ésteres alcohólicos

1 de ácidos halogenoacéticos, de una solución de un alcoholato  
to de un metal alcalino o alcalinotérreo en el alcohol co-  
rrespondiente al alcoholato, y de monóxido de carbono, y en  
presencia de cantidades catalíticas de un catalizador de  
5 cobalto. Esto sólo es posible si la solución de alcoholato  
se añade dosificadamente a la mezcla de reacción de modo  
que se obtenga un valor del pH de  $\leq 8,5$ . Puesto que el "pH"  
se mide en una solución no acuosa, los valores de pH indica-  
dos por el pH-metro no necesitan coincidir con los valores  
10 de pH reales medibles en soluciones acuosas y con los valo-  
res de pH definidos para soluciones acuosas. De este modo  
puede ser excluída totalmente la formación de ésteres alcohó-  
licos de ácidos alcoxiacéticos.

15 Debe entenderse que los valores de medición del  
pH - metro deben estar en general entre aproximadamente 3  
y 8,5, en un caso límite hasta 8,7, de preferencia entre 4  
y 8,5 más preferiblemente entre 5 y 8,5, debiendo aparecer  
un valor de pH más bajo, de aproximadamente 1 a 2, si es  
que se produce, sólo durante breve tiempo durante la reac-  
20 ción.

Por consiguiente, es objeto de la invención un  
procedimiento para la preparación de ésteres dialcohólicos  
de ácido malónico por reacción de ésteres alcohólicos de  
ácidos halogenoacéticos con monóxido de carbono en presen-  
25 cia de un catalizador que contiene un compuesto de cobalto,  
caracterizado porque la reacción se lleva a cabo con un al-  
coholato de un metal alcalino o alcalinoterreo o con una so-  
lución de un hidróxido de metal alcalino en un alcohol, a  
un valor del pH  $\leq 8,5$ .

30 La reacción transcurre según la ecuación:



En la ecuación de reacción, R y R' significan grupos alcohilo primarios, secundarios o terciarios con 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo ser R y R' diferentes de los radicales o grupos iguales, Hal significa de preferencia cloro, o eventualmente bromo o yodo, y M significa de preferencia Na, K o eventualmente Mg/2 o Li.

Los hidróxidos de metales alcalinos son ante todo NaOH pero también KOH o LiOH, siendo convenientes sus soluciones concentradas en el alcohol correspondiente.

Según la presente invención, los ésteres malónicos son obtenibles de un modo muy económico en un procedimiento en una sola etapa, pudiendo hacerse circular el alcohol utilizado como disolvente, y pudiendo ser empleado de nuevo el monóxido de carbono en exceso sin una costosa eliminación del CO<sub>2</sub> por lavado. Además, en este método, a diferencia del procedimiento habitual del cianuro, desaparece una eliminación difícil de restos de cianuro, con lo que se evita un perjuicio para el medio ambiente.

La reacción se lleva a cabo calentando a la temperatura de reacción una solución alcohólica del catalizador, conjuntamente con el éster alcohílico de ácido halogenoacético, a un pH  $\leq$  8,5 o añadiendo rápidamente el éster alcohílico de ácido halogenoacético, después de alcanzar la temperatura de reacción. A continuación se agrega, dosificadamente, con mezclado de la fase gaseosa y de la fase líquida, la solución alcohólica del alcoholato de metal alcalino o alcalinotérreo en la medida en que se reduzca el valor del pH, que debe de estar por debajo de un determinado valor,

1 que debe ser  $\leq 8,5$ . Durante la reacción se mantiene una presión constante de monóxido de carbono.

La cantidad del alcoholato de metal alcalino o alcalinotérreo se ajusta al grado de conversión del éster  
5 alcohílico de ácido halogenoacético, y con un grado de conversión completo llega a 1 mol de un alcoholato de metal alcalino, o a 0,5 moles de un alcoholato de metal alcalinotérreo, por mol de éster alcohílico de ácido halogenoacético.

Alcoholatos adecuados son los alcoholatos de litio,  
10 tio, potasio y magnesio. Se utilizan éstos por lo general en forma de soluciones lo más concentradas que sea posible en el mismo alcohol a partir del que se ha formado el alcoholato.

Como alcoholes se utilizan alcoholes primarios,  
15 secundarios o terciarios con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, butanol secundario, isobutanol, butanol terciario o 2-etilhexanol.

La reacción de los mencionados participantes en  
20 la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas desde 0°C a 150°C, de preferencia entre 20°C y 80°C. El tiempo de reacción, dependiendo de la temperatura elegida, de la presión de CO y de la concentración de catalizador, es de 2 a 10 horas.

La reacción de los ésteres de ácidos halogenoacéticos  
25 cos tiene lugar ya a 0,1 atmósferas absolutas de monóxido de carbono. Son posibles presiones más elevadas, de hasta 30 atmósferas absolutas y más, pero no son ni necesarias ni convenientes. De preferencia se trabaja a presiones entre 0,5  
30 y 20 atmósferas absolutas. Incluso para la consecución de

1 rendimientos elevados son suficientes 1,2 a 10 atmósferas absolutas.

5 Como catalizador se utilizan compuestos de cobalto, tales como  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  o un sistema de catalizadores consistente en sales de cobalto, tales como por ejemplo halogenuros de cobalto, acetilacetonato de cobalto, acetato de cobalto, nitrato de cobalto, carbonato básico de cobalto, naftenato de cobalto, conjuntamente con Mn en polvo y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . La proporción molar del compuesto de cobalto a éster alcohílico de ácido halogenoacético puede estar entre 10 1:5 y 1:1000, de preferencia entre 1:15 y 1:200.

15 La cantidad del compuesto de Co respecto a la de polvo de Mn o de una aleación de Mn puede estar entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:0,1. La cantidad del ditionito es menor, en general está con una proporción del compuesto de Co al ditionito de 1:0,4 a 1:0,05. Sin embargo, en casos especiales pueden variar las proporciones cuantitativas.

20 Sustancias de partida para los ésteres dialcohílicos de ácido malónico son ésteres alcohílicos de ácidos monohalogenoacéticos, tales como ésteres alcohílicos de los ácidos cloroacético, bromoacético o yodoacético. Son preferidos los ésteres de ácido cloroacético a causa de su buena disponibilidad.

25 Los ésteres alcohílicos de ácido malónico obtenidos por el procedimiento según la invención son, como es sabido, valiosos productos químicos intermedios, por ejemplo para la preparación de productos farmacéuticos.

30 Los datos en tantos por ciento se refieren, cuando no se dice otra cosa, a % en peso.

Ejemplo 1

En un reactor de presión de 7,5 litros de capacidad, provisto con un sistema de medición del pH, se disponen previamente 20 g de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 10 g de NaCl como sal conductora y 2,5 litros de etanol desnaturalizado con tolueno. El aparato es barrido tres veces con monóxido de carbono y después se ajusta una presión de 7,5 atmósferas manométricas de CO. Mientras se calienta a 55°C se añade, dosificada desde un recipiente de reserva por medio de una bomba de dosificación, etilato sódico al 20,5% en etanol, de modo que se alcance un valor del pH de 7-8, mezclándose a fondo con una bomba de circulación las fases líquida y gaseosa. Después de alcanzar la temperatura de reacción se añaden dosificadamente, a una presión constante de CO de 8,0 atmósferas manométricas, en un intervalo de 15 minutos, 490 g (4 moles) de éster etílico de ácido cloroacético y, a través de un segundo puesto de dosificación, etilato de sodio al 20,6 % de modo que se mantenga constante un valor de pH de aproximadamente 7,0. En un intervalo de 6 horas, se añaden 1,12 kg (3,4 moles) de etilato de sodio al 20,6%. Después se enfría, se disminuye la presión y se efectúa un barrido con nitrógeno. La solución de reacción se separa de la sal común por filtración con succión y se destila. Se obtienen 517 g de éster dietílico de ácido malónico (rendimiento 95 %), 2,5 g de éster etílico de ácido acético (rendimiento aproximadamente 1 %) y 5 g de una fracción de alto punto de ebullición, junto con 73 g de éster etílico de ácido cloroacético.

Ejemplo 2

Analogamente al ejemplo 1, pero con 25 g de

1  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 2,5 litros de metanol, a 5,2 atmósferas manométricas de CO y  $60^\circ\text{C}$ , se hacen reaccionar 868 g (8 moles) de éster metílico de ácido cloroacético, después de 5 1/2 horas a un pH de aproximadamente 8,0, con 1,67 kg de metilato de sodio al 17,8 % (5,5 moles) en metanol. Después de la elaboración se obtienen 660 g de éster dimetílico de ácido malónico (rendimiento 91 %), 22 g de éster metílico de ácido acético (rendimiento 5,5 %) y aproximadamente 20 g de una fracción de alto punto de ebullición, junto con 271 g de éster metílico de ácido cloroacético.

### Ejemplo 3

Análogamente al ejemplo 1, pero a 7,5 atmósferas manométricas de CO y un valor de pH de 6,0 se hacen reaccionar 490 g (4 moles) de éster etílico de ácido cloroacético con 1,38 kg de etilato de sodio al 15,8 % (3,2 moles) en etanol durante 6 horas. La elaboración proporciona 490 g de éster dietílico de ácido malónico (rendimiento 95 %), 4,4 g de éster etílico de ácido acético (rendimiento 1,6 %), 5,9 g de residuo y 98 g de éster etílico de ácido cloroacético.

### Ejemplo 4

Como se ha descrito en el ejemplo 1, pero con 160 g de una solución al 8,85 % de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en etanol, de 4 moles de éster etílico de ácido cloroacético se hacen reaccionar en 5 1/4 horas 2,7 moles a 7,5 atmósferas manométricas de CO y  $55^\circ\text{C}$ . Se obtienen 400 g de éster dietílico de ácido malónico (rendimiento 93 %) y 3,5 g de éster etílico de ácido acético, junto con 160 g de éster etílico de ácido cloroacético.

### Ejemplo 5

De modo correspondiente al ejemplo 1, pero en un

1 recipiente de presión con una capacidad de 18 litros, con  
sistema de medición del pH, se disponen previamente 3,06 kg  
(25 moles) de éster etílico de ácido cloroacético, 1 litro  
de etanol y 125 g de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a 5 atmósferas manométricas  
5 de CO. A una temperatura de reacción de 55°C se añaden en  
5 1/2 horas 7,03 kg de etilato de sodio al 21,9 % (22,6 mo-  
les) a un valor del pH de 7,0. Se obtienen 3,43 kg de éster  
dietílico de ácido malónico (rendimiento 95%) junto con  
290 g de éster etílico de ácido cloroacético.

10 Ejemplo 6

En un matraz de vidrio de un l litro, provisto de  
agitador, 2 embudos de goteo, refrigerante de reflujo, elec-  
trodo de vidrio de una varilla y tubo de vidrio para la in-  
troducción de monóxido de carbono, se hacen reaccionar a  
15 70°C, 0,8 atmósferas manométricas de CO y un pH de aproxima-  
damente 8,5, 108,5 g (1 mol) de éster metílico de ácido clo-  
roacético en presencia de 10 g de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con 1 mol de meti-  
lato de potasio (al 28,75 % en metanol) en un intervalo de  
6 1/2 horas. La elaboración proporciona 119 g de éster dime-  
20 tílico de ácido malónico (rendimiento 90 %), pequeñas canti-  
dades de éster metílico de ácido acético y de éster metílico  
de ácido metoxiacético, junto con 5 g de una fracción de al-  
to punto de ebullición.

Ejemplo 7

25 En el aparato descrito en el ejemplo 6, pero en  
lugar de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con 8 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 5 g de Mn en polvo  
y 1 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , se hacen reaccionar 122,5 g de éster etí-  
lico de ácido cloroacético a 0,5 atmósferas manométricas de  
CO, 55°C y un pH de 7,0, en 6 horas, con 1 mol de etilato  
30 de sodio. La elaboración proporciona 136 g de malonato de

1 dietilo (rendimiento 85 %) y 12 g de una fracción de alto punto de ebullición.

#### Ejemplo 8

5 En una correspondiente repetición del ejemplo 7, pero con adición de 1/2 mol de etilato de magnesio en lugar del etilato de sodio, se obtuvieron un curso de la reacción y un rendimiento similares.

#### Ejemplo 9

10 En un recipiente de reacción de 7,5 litros de capacidad se disponen previamente 20 g de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en 2,5 litros de etanol y 612,5 g (5 moles) de éster etílico de ácido cloroacético bajo atmósfera de nitrógeno. Después el aparato es barrido 3 veces con monóxido de carbono y luego se ajusta una sobrepresión de CO de 7 bares. Después de alcanzar la temperatura de reacción de 55°C se añade, con una sobrepresión de CO de 8 bares y mediante una bomba de dosificación, una solución etanólica al 11,8 % de NaOH de modo que durante la reacción se mantenga un valor del pH de aproximadamente 7,0. La solución de reacción se mezcla continuamente durante la reacción, con una bomba de circulación. Después de un tiempo de reacción de 5 horas se alcanza un grado de conversión de 79,2 %. La solución de reacción se separa del NaCl y se destila en un evaporador rotatorio. Se obtienen 596 g de éster dietílico de ácido malónico (rendimiento 94%), 25 20 g de éster etílico de ácido acético (rendimiento 5,7 %) junto con 127 g de éster etílico de ácido cloroacético.

#### Ejemplo 10

30 Análogamente al ejemplo 1, pero con utilización de 20 g de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en 2,5 litros de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y con 542,5 g (5 moles) de éster metílico de ácido cloroacético y una solución

1 de hidróxido de sodio en metanol al 22,2 por ciento, des-  
pués de un tiempo de reacción de 5 horas a un pH de 7,0 se  
alcanza un grado de conversión de 72%. Después de la ela-  
boración se obtienen 477 g de éster dimetílico de ácido ma-  
5 lónico (rendimiento 87%), 32 g de éster metílico de ácido  
acético (rendimiento 12%) y 150 g de éster metílico de áci-  
do cloroacético.

#### Ejemplo 11

10 Como en el ejemplo 1, pero en un recipiente de  
presión de 18 litros de capacidad, se disponen previamente  
20 g de  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$  en 2,5 litros de isopropanol y 546 g (4 mo-  
les) de éster isopropílico de ácido cloroacético. A 55°C,  
una sobrepresión de CO de 5 bares, con mantenimiento de un  
valor del pH de 7,0, se añade una solución de hidróxido só-  
15 dico en isopropanol al 2,93% en el curso de 3 horas. Para  
un grado de conversión de 82% se obtienen, después de la  
elaboración habitual, 615 g de éster diisopropílico de áci-  
do malónico (rendimiento 92%). Se recuperan 98 g de éster  
isopropílico de ácido cloroacético.

#### 20 Ejemplo 12

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo  
1 se disponen previamente 2,5 l de isopropanol, 10,7 g  
(0,031 moles) de  $\text{CO}_2(\text{CO})_8$  y 458,6 g (3,3 moles) de éster  
isopropílico de ácido cloroacético. Después del barrido con  
25 monóxido de carbono se ajusta una presión de CO de 18 bares  
y se calienta a 100°C. Después de caer el valor del pH de  
la solución de reacción, a una temperatura de 60°C, por de-  
bajo de 5, se empieza con la adición dosificada de una so-  
lución al 12%, calentada a 80°C, de isopropilato de sodio  
30 en isopropanol, de modo que, en el curso de la reacción, el

1 valor pH se encuentre entre 5,5 y 6,5. Durante la reacción,  
la presión de CO se mantiene constantemente a 18 bares. Al  
cabo de una hora de adición dosificada a 100°C, la reacción  
termina y se enfría. El tratamiento usual proporciona, en  
5 el caso de un grado de conversión de 97,5% referido a éster  
isopropílico de ácido cloroacético, 564 g de éster diiso-  
propílico de ácido malónico (rendimiento 92%) y 4 g de és-  
ter isopropílico de ácido acético (rendimiento 1,2%).

10

### REIVINDICACIONES

---

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 que  
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres  
dialcohólicos de ácido malónico por reacción de ésteres al-  
cohólicos de ácidos halogenoacéticos con monóxido de carbono,  
en presencia de un catalizador que contiene un compuesto  
de cobalto, caracterizado porque la reacción se lleva a  
cabo con un alcoholato de un metal alcalino o alcalinotér-  
reo, o con una solución de un hidróxido de un metal alcali-  
25 no en un alcohol, a un valor del pH  $\leq 8,5$ .

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque como catalizador se utilizan  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$   
o un sistema de catalizadores consistente en sales de co-  
balto, polvo de Mn y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

30

3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones

1 ciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el catalizador de cobalto y el éster alcohólico de ácido halogenoacético se utilizan en la proporción molar de 1:5 a 1:1000, de preferencia de 1:15 a 1:200.

5 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como alcoholatos se utilizan los alcoholatos de litio, sodio, potasio o magnesio.

10 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los alcoholatos se utilizan como soluciones en el alcohol en que se basan.

15 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el alcoholato de un metal alcalino o alcalinotérreo se añade a la solución de reacción de modo que el valor del pH de la solución de reacción no sobrepase de 8,5.

20 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque como componente alcohólico del alcoholato se utiliza un alcohol primario, secundario o terciario, con 1 a 8 átomos de carbono, que eventualmente puede estar sustituido.

25 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 0°C a 150°C, de preferencia entre 20°C y 80°C.

30 9ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo entre 0,1 atmósferas absolutas y 50 atmósferas absolutas de monóxido de carbono, de preferencia entre 0,5 atmósferas absolutas y 20 atmósferas absolutas.

1

10ª.- Procedimiento para la preparación de ésteres dialcohólicos de ácido malónico.

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

5

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

Madrid, 10. JUN 1977

P. A. Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

