

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



| | | |
|---------|-----------------------|----------|
| (10) ES | (11) NUMERO | (12) A 1 |
| (21) | 457704 | |
| (22) | FECHA DE PRESENTACION | |

Case F.2231
PATENTE DE INVENCION

| | | |
|-------------------|---------------|-----------|
| (30) PRIORIDADES: | | |
| (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| 22169 A/76 | 12 Abril 1976 | Italia |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | CO7C | |

| |
|---|
| (64) TITULO DE LA INVENCION |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO OXALICO" |

| |
|--|
| (71) SOLICITANTE (S) |
| MONTEDISON S.p.A. |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| MILAN (Italia) |
| (72) INVENTOR (ES) |
| Giovanni Agnés - Giuseppe Bimbi - Franco Guerrieri - Guglielmo Rucci. |
| (73) TITULAR (ES) |
| MONTEDISON S.p.A. |
| (74) REPRESENTANTE |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial |

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de éster de ácido oxálico. Más particularmente el presente invento se refiere a un procedimiento catalítico para la preparación de ésteres de ácido oxálico mediante la reacción de óxido de carbono con sales de cobre alcofílicas, en presencia de sales de paladio.

10. De los ésteres puede obtenerse, cuando se desee, el ácido según técnicas convencionales (por ejemplo hidrólisis, etc.).

El ácido o los ésteres oxálicos son compuestos importantes que tienen conocidas y extendidas posibilidades de aplicación de considerable interés industrial.

15. En efecto, este ácido (ácido oxálico) puede hallar su empleo en el campo de la industria textil como un agente auxiliar de "stripping" en la tintura de la lana, como agente blanqueador para las fibras naturales o como agente decapante para superficies metálicas, especialmente para el cobre. En la industria se conoce también su empleo
20. como agente deshidrogenante en reacciones de condensación, etc.

Por último se conocen los ésteres como disolventes, tales como por ejemplo el éster dietílico para la celulosa.

25. Se conoce el preparar ésteres oxálicos mediante reacción oxidativa de óxido de carbono y alcoholes monobásicos con oxígeno y también con quinonas, de preferencia en un medio sustancialmente anhidro, anhidro por la presencia de sustancias deshidratantes, y catalizado mediante

- sistemas Redox constituidos, en general, por el metal finalmente subdividido o por sales solubles o complejos (citra-
tos, quelatos) de un metal noble del grupo Pt, tal como,
por ejemplo Pd, Os, y por una sal y/o un complejo de otro
5. metal más electropositivo que los precedentes, como Fe, Co,
Ni, Cu, Mn, etc., tal como cloruros, acetatos, etc., que
tienen diversos estados oxidativos.

- La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en
presencia de co-catalizadores y/o agentes acomplexantes
10. constituidos por sales solubles de metales alcalinos (por
ejemplo LiCl, KCl, etc.).

- Sin embargo, los procedimientos de este tipo, de-
bido a la ocurrencia simultánea de reacciones secundarias
que conducen a la formación de carbonatos, CO_2 , esteros-
15. -(acetatos, formiatos, etc.), no pueden considerarse total-
mente satisfactorios desde el punto de vista industrial de-
bido a los bajos rendimientos y a las operaciones relativa-
mente gravosas de separación, purificación, etc., que lle-
van aparejados.

20. Además, el empleo de mezclas gaseosas de $\text{CO} + \text{O}_2$
con el riesgo correspondiente de explosiones constituye un
serio obstáculo adicional para una aplicación industrial.

- Por otra parte, también los otros procedimientos
del arte anterior, por ejemplo mediante deshidrogenación
25. del formiato sódico convertido subsiguientemente a oxalato
cálcico, acidificado, etc., o mediante oxidación del propi-
leno con HNO_3 catalizado con Fe, Cr, etc., no aseguran los
mejores resultados, debido a las considerables dificulta-
des tecnológicas y operacionales que implican y que los ha

cen poco aceptables económicamente, especialmente para la producción en masa.

Así pues, el objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento simple y económico para la preparación de ésteres de ácido oxálico que está exento de los inconvenientes del arte, y en particular asegura elevados rendimientos y pureza de los productos, representando un progreso efectivo sobre la técnica del arte.

Este y todavía otros objetos, que aparecerán más claros a los expertos en el arte a partir de la descripción que sigue, se obtienen según este invento mediante un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido oxálico que se caracteriza porque los ésteres de ácido oxálico se obtienen haciendo reaccionar un compuesto de cobre (II) de la fórmula $Cu(OR)X$, en donde

R representa un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, de preferencia un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; X representa un átomo de cloro o de bromo, de preferencia cloro, con óxido de carbono en presencia de, por lo menos, una sal de paladio o un compuesto de paladio cero-valente, eventualmente en un medio sustancialmente anhidro, a una temperatura comprendida entre alrededor de 20° y 200°C.

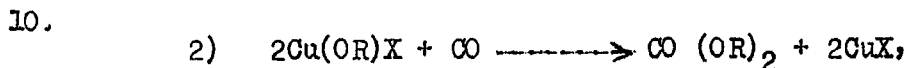
El procedimiento puede representarse esquemáticamente por medio de la ecuación siguiente:



en donde

R y X tienen el significado antes indicado.

El invento debe considerarse tanto más sorprendente por cuanto representa una notable superación de un perjuicio que existe en la técnica del arte anterior que es sustancialmente explícita en ilustrar que los compuestos de cobre del tipo utilizado en este invento, mediante reacción con CO conducen, en ausencia de Pd y en condiciones paramétricas similares, exclusivamente y cuantitativamente al diéster correspondiente del ácido carbónico, según la ecuación :



en donde

R y X tienen el significado antes indicado, un perjuicio que obviamente habría disuadido al experto en el arte de emprender ulteriores indagaciones en tal sentido.

15. Los ésteres oxálicos se obtienen por tanto mediante la reacción del óxido de carbono con la sal alcoxi-cúprica $\text{Cu}(\text{OR})\text{X}$, en donde

R y X tienen el significado antes indicado, en presencia de catalizador a base de Pd, eventualmente en un disolvente inerte.

20. En calidad de catalizador pueden utilizarse sales de Pd solubles en el medio reaccional o sus mezclas tales como haluros, sulfatos, nitratos, acetilacetato, acetatos, etc., de preferencia $\text{Pd}(\text{acetilacetato})_2$. También es posible utilizar Pd metálico o complejos de Pd co-valentes que son bien conocidos por los técnicos, tal como carbón paladiado, o complejos de Pd con ligantes tales como fosfinas, dibenciliden-acetona, etc.

25.

- La relación molar de paladio con respecto al compuesto de cobre $\text{Cu}(\text{OR})\text{X}$ está comprendida, de preferencia, entre 0,0001 y 0,1 moles de Pd por 1 mol del compuesto de cobre. Son aceptables relaciones distintas de las indicadas pero no son necesarias.
- 5.

- El medio reaccional inerte está constituido, de preferencia, por alcoholes ROH monofuncionales, en donde R tiene el significado ya expuesto, prefiriéndose todavía el alcohol metílico o etílico, y/o hidrocarburos alifáticos o aromáticos que sean inertes en las condiciones reaccionales, o sus mezclas.
- 10.

- A título orientativo han probado ser muy efectivas mezclas conteniendo hasta el 75-95% de benceno y 25-5% de alcohol. Otros disolventes inertes pueden ser benceno, acetona, etilacetato, tetrahidrofurano,
- 15.

El óxido de carbono CO, en presencia o ausencia de H_2 , o sea es posible utilizar gas de síntesis, se alimenta a una presión parcial comprendida entre 1 y 100 atmósferas absolutas.

- La temperatura de reacción apropiada está comprendida entre 20° y unos 200°C, pero de preferencia está comprendida entre 50° y unos 120°C.
- 20.

- Los tiempos de la reacción pueden variar, dependiendo de la temperatura y la presión utilizada, dentro de amplios límites.
- 25.

Siempre que se desee, es admisible el empleo de CO en combinación con gases inertes.

Los rendimientos de ester de conformidad con la reacción 1) de este procedimiento son prácticamente cuan-

titativos con respecto al CO y el compuesto cúprico, mientras que el Pd actúa exclusivamente como el catalizador.

5. La separación del producto reaccional del disolvente y del catalizador puede obtenerse fácilmente mediante destilación, etc., según técnicas conocidas. A partir del éster es fácilmente obtenible el ácido mediante hidrólisis según métodos convencionales.

10. El residuo de destilación, conteniendo la sal de CuX y el catalizador puede utilizarse para reacciones ulteriores después de la regeneración preliminar del compuesto cúprico Cu(OR)X, según métodos conocidos, por ejemplo mediante oxidación con aire y/o oxígeno en un medio alcohólico ROH, en donde R y X tienen el significado repetidamente indicado.

15. El compuesto Cu(OR)X puede obtenerse también según otro método conocido en forma de un complejo con ligandos orgánicos básicos, como, por ejemplo, piridina y picolina, y utilizarse tal cual, sin ninguna dificultad en la reacción del proceso.

20. El invento resulta particularmente conveniente debido a las condiciones operativas más suaves.

25. Otras ventajas consisten en la selectividad para los productos deseados y en la razonable reducción de los riesgos operativos de explosividad, en ausencia de mezclas de CO + O₂.

Por último, reviste particular interés la posibilidad de utilizar las mezclas de CO e hidrógeno tal cual producidas durante la preparación del gas de síntesis, sin por ello reducir la efectividad del proceso.

El invento se describirá ahora con mayor detalle por medio de los ejemplos que siguen que se ofrecen con fines meramente ilustrativos sin que limiten el amplio alcance del invento.

5.

EJEMPLO 1

En una autoclave de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, equipada con vial de vidrio, se cargaron: 30 cc de metanol, 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂ y 3,06 g de Cu(OCH₃)Cl.

10.

A continuación se cargaron 100 atmósferas de CO y se llevó la temperatura hasta 45°C. Luego se mantuvo la masa reaccional bajo agitación durante 6 horas a la misma temperatura de 45°C. Luego se destiló la masa reaccional bruta y se obtuvieron 1,39 gramos de oxalato de metilo con un punto

15.

de ebullición de 65°-67°C/12 mm de Hg y un punto de fusión de 53°C.

El rendimiento reconocido sobre el Cu(OCH₃)Cl reaccionado fué del 100%.

EJEMPLO 2

20.

Procediendo de igual forma que en el ejemplo 1, se cargaron en la autoclave: 25 cc de benceno, 5 cc de metanol, 3,43 gramos de Cu(OCH₃)Cl y 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂. Bajo las mismas condiciones operativas del ejemplo 1 se obtuvieron 1,56 gramos de oxalato de metilo.

25.

El rendimiento reconocido sobre el Cu(OCH₃)Cl reaccionado fué del 100%.

EJEMPLO 3

Procediendo como en el ejemplo 1, se cargaron en la autoclave: 30 cc de metanol, 0,15 g de Pd(acetilacetato)-

5. to)₂, 3,15 g de Cu(OCH₃)Cl. Luego se alimentaron 100 atmósferas de CO; a continuación se dejó la autoclave durante 5 horas a la temperatura del ambiente. De este modo se obtuvieron 1,43 g del oxalato de metilo. El rendimiento sobre el Cu(OCH₃)Cl reaccionado ascendió al 100%.

EJEMPLO 4

10. Procediendo como en el ejemplo 1, en la autoclave se cargaron: 30 cc de metanol, 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂, y 2,91 g de Cu(OCH₃)Cl. A continuación se alimentaron 100 atmósfera de CO, dejando luego la autoclave a la temperatura del ambiente durante 4 horas. De este modo se obtuvieron 1,08 g de oxalato de metilo.

El rendimiento del Cu(OCH₃)Cl reaccionado fué del 82 %.

15.

EJEMPLO 5

20. Procediendo como en el ejemplo 1, se cargaron en la autoclave: 30 cc de metanol, 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂ y 3,12 g de Cu(OCH₃)Cl. A continuación se alimentó en la autoclave 12 atmósferas de CO y ésta se dejó a la temperatura del ambiente durante 11 horas. De este modo se obtuvieron 1,41 gramos de oxalato de metilo. El rendimiento sobre el Cu(OCH₃)Cl reaccionado fué del 100%.

EJEMPLO 6

25. Procediendo como en el ejemplo 1 se cargaron en la autoclave: 3 cc de metanol, 30 cc de C₆H₆, 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂ y 2,88 g de Cu(OCH₃)Cl. A continuación se alimentaron 50 atmósferas de CO y 50 atmósferas de H₂, llevándose luego la temperatura hasta 45°C. Luego se dejó la autoclave a esta temperatura durante 6 horas. De este

modo se obtuvo 1,10 g de oxalato de metilo.

El rendimiento calculado sobre el $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ reaccionado fué del 85 %.

EJEMPLO 7

5. Procediendo según el ejemplo 1 se cargó la autoclave con: 2 cc de metanol, 30 cc de benceno, 0,15 g de Pd (acetilacetato)₂ y 3,28 g de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$. A continuación se alimentaron en la autoclave 50 atmósferas de CO y 50 atmósferas de H₂ y luego se llevó el conjunto hasta una temperatura de 60°C.
- 10.

Luego se dejó la autoclave a esta temperatura durante 2 horas.

De este modo se obtuvieron 1,488 g de oxalato de metilo.

15. El rendimiento, calculado sobre el $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ reaccionado fue del 100%.

EJEMPLO 8

20. Procediendo como en el ejemplo 1 se cargó la autoclave con: 30 cc de benceno, 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂ y 2,88 g de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$. A continuación se alimentó en la autoclave 50 atmósferas de CO y se llevó la temperatura hasta 45°C.

Luego se dejó la autoclave a esta temperatura durante 6 horas.

25. De este modo se obtuvieron 0,466 gramos de oxalato de metilo.

EJEMPLO 9

Se procedió como en el ejemplo 8, a excepción de que la temperatura en la autoclave fué de 70°C. Se obtuvie

ron 1,174 g de oxalato de metilo.

EJEMPLO 10

5. Se procedió como en el ejemplo 8, a excepción de que el tiempo de reacción fué de 2 horas. De este modo se obtuvieron 1,020 g de oxalato de metilo.

EJEMPLO 11

Se procedió de igual modo que en el ejemplo 8, a excepción de que en lugar de benceno se utilizó acetona. Se obtuvieron 0,646 g de oxalato de metilo.

10.

EJEMPLO 12

Se procedió como en el ejemplo 8, a excepción de que en lugar de benceno se utilizó acetato de etilo. Se obtuvieron 0,656 g de oxalato de metilo.

EJEMPLO 13

15. Se procedió como en el ejemplo 8, a excepción de que en lugar de benceno se utilizó tetrahidrofurano. Se obtuvieron 0,692 gramos de oxalato de metilo.

EJEMPLO 14

20. Procediendo como en el ejemplo 1, se cargó en la autoclave: 30 cc de benceno, 2 cc de metanol, 0,15 g de Pd (acetilacetato)₂ y 2,94 g de Cu(OCH₃)Cl. Luego se cargó en la autoclave 50 atmósferas de CO y la temperatura se llevó hasta 60°C. Luego se dejó la autoclave a esta temperatura durante 2 horas. De este modo se obtuvieron 1,390 g de oxalato de metilo.

25.

El rendimiento sobre el Cu(OCH₃)Cl reaccionado fué del 100%.

EJEMPLO 15

Procediendo como en el ejemplo 1, pero en ausencia

- de disolventes, en la autoclave se cargaron: 0,60 g de Pd(acetilacetato)₂, 2,3 g de Cu(OCH₃)Cl. Luego se cargó la autoclave con 100 atmósferas de CO y la temperatura se llevó hasta 60°C. Luego se dejó la autoclave a esta temperatura durante 6 horas. Se obtuvieron 0,330 gramos de oxalato de metilo.
- 5.

EJEMPLO 16

(Ejemplo comparativo en ausencia de catálisis)

- Procediendo como en el ejemplo 1, se cargó la autoclave con: 40 cc de metanol, 2,88 g de Cu(OCH₃)Cl. A continuación se alimentaron 100 atmósferas de CO y la temperatura se llevó hasta 50°C. Luego se dejó a esta temperatura durante 4 horas. No se hallaron vestigios del oxalato.
- 10.

EJEMPLO 17

- Se preparó "in situ" 3,8 g de Cu(OCH₃)Br a partir de CuBr₂ (5 gramos) y CH₃ONa (1,2 gramos) en 30 cc de metanol.
- 15.

- Luego se adicionaron 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂. A continuación se sometió a presión la autoclave con CO a 50 atmósferas y se mantuvo a 45°C durante 6 horas, bajo agitación. De este modo se obtuvieron 0,558 gramos de oxalato de metilo.
- 20.

EJEMPLO 18

- Procediendo como en el ejemplo 1 se cargó en la autoclave: 2,9 g de Cu(OCH₃)Cl, 30 cc de benceno, 2 cc de metanol, y 0,15 g de Pd(acetilacetato)₂ y luego se mantuvo esta mezcla bajo agitación a 60°C durante 3 horas y bajo una presión de 5 atmósferas de CO. De este modo se obtuvieron 0,93 g de oxalato de metilo.
- 25.

EJEMPLO 19

5. En un matraz de vidrio, equipado con agitador magnético, se cargaron 2,9 g de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$, 20 cc de benceno, 10 cc de metanol y 0,15 g de $\text{Pd}(\text{acetilacetato})_2$. Luego se desgasificó el matraz con un flujo de CO y se puso en comunicación con una bureta cargada con CO. Luego se mantuvo la agitación durante 10 horas manteniendo la mezcla reaccional a una temperatura comprendida entre 50°C y 60°C. De este modo se obtuvieron 0,54 gramos de oxalato de metilo.

10.

EJEMPLO 20

15. Se prepararon "in situ" 3,82 g de $\text{Cu}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ a partir de 3 g de CuCl_2 y 2,1 g de $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ en 50 cc de butanol. Luego se diluyó la masa con 30 cc de benceno y se adicionaron 0,15 gramos de $\text{Pd}(\text{acetilacetato})_2$ después de lo cual se operó como en el ejemplo 1, bajo una presión de 50 atmósferas de CO durante 3 horas a 60°C. De este modo se obtuvieron 1,65 g de oxalato de butilo.

REIVINDICACIONES

20. 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 22169 A/76 de 12 de abril de 1976.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido oxálico, mediante reacción oxidativa en presencia de catalizadores a base de paladio, caracterizado porque en su realización se hace reaccionar un compuesto de cobre (II), que tiene la fórmula $\text{Cu}(\text{OR})\text{X}$, en donde R representa un radical elegido entre alquilos con 1 a 8 átomos de carbono y X se elige entre cloro y bromo, con óxido de car-

bono, en presencia de un catalizador elegido entre Pd cerovalente y/o una sal de Pd, a una temperatura comprendida entre 20° y alrededor de 200°C.

5. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por una sal de Pd y/o Pd metálico y/o Pd cerovalente, respectivamente y elegido, preferentemente, entre haluros de Pd, nitrato de Pd, acetato de Pd, sulfato de Pd y acetilacetato de Pd, carbón paladiado, complejos de Pd con fosfinas y/o con dibonciliden-acetona.
10. 3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador está constituido preferentemente por acetilacetato de Pd.
15. 4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de cobre (II) es $Cu(OR)X$, en donde R es un radical elegido entre los alquilos con 1 a 4 átomos de carbono y X es un átomo de cloro o un átomo de bromo y de preferencia, R es metilo y X es un átomo de cloro.
20. 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización el proceso se conduce en un medio sustancialmente anhidro elegido entre alcoholes monofuncionales de la fórmula ROH, en donde R tiene el significado ya indicado, de preferencia entre alcoholes metílicos y/o etílicos, benceno, acetona, etilacetato, tetrahidrofurano y/o sus mezclas.
25. 6.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización la relación molar de Pd con respecto al compuesto

de cobre Cu(OR)_X está comprendida entre 0,0001 y 0,1 moles de Pd por 1 mol de compuesto de cobre.

5. 7.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque su realización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y alrededor de 200°C, preferentemente comprendida entre 500 y 1200°C aproximadamente.

10. 8.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque su realización asimismo se lleva a cabo bajo presiones parciales de CO comprendidas entre 10 y 100 atmósferas aproximadamente.

15. 9.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización el óxido de carbono se alimenta en mezcla con gases inertes bajo condiciones de reacción, de preferencia en mezcla con H_2 procedente de la preparación industrial del gas de síntesis.

10.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido oxálico.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 Abril 1977

p.a. JAIME ISERN
p.p.

25.


Firmado: JOSE F. NIETO.

MLA.