



ESPAÑA

- 5 Abr. 1978
CONCEDIDA

NÚMERO	462298
FECHA DE PRESENTACION	12.9.77

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
	734.799	22.10.76	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J, C07C	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES OXALICOS.

71 SOLICITANTE (S)

ATLANTIC RICHFIELD COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Arco Plaza, 515 S. Flower Street - Los Angeles, California - Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

Lee Randall Zehner, estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Se han propuesto con anterioridad diversos procedi-
mientos para la preparación de ésteres oxálicos por carboni-
lación oxidativa de alcoholes en presencia de catalizadores
de sales metálicas, agentes deshidratantes y agentes redox
5 férricos o cúpricos en solución.

 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de ésteres oxálicos con elevados rendimientos
y evitando los problemas asociados a los procedimientos de
la técnica anterior de carbonilación de alcoholes directamen-
10 te para obtener el éster oxálico deseado. Más especialmente,
este procedimiento se refiere a la síntesis de oxalatos por
reacción de monóxido de carbono, una cantidad particular de
un alcohol y oxígeno con un alcoxicicloalqueno, en condicio-
nes de temperatura y presión elevadas y en presencia de una
15 cantidad catalítica de un catalizador de una sal de paladio,
platino, cadmio, cobalto, rodio, cinc o cobre y por lo menos
una cantidad catalítica de una amina básica y comprende el
empleo de cantidades catalíticas de sales oxidantes de cobre
(II) o hierro(III) además de cantidades catalíticas de un
20 compuesto de una sal de amonio o amonio sustituido y ligandos
de los catalizadores de sales metálicas.

 En la patente estadounidense 3.393.136 se describe
un procedimiento para la preparación de oxalatos por contac-
to de monóxido de carbono a presión superior a la atmosféri-
25 ca con una solución saturada en un alcohol monohídrico de
una sal de un metal del grupo de platino y una sal férrica
o cúprica soluble (agente redox) mientras se mantienen las
sales en un estado altamente oxidado mediante la introducción
simultánea de oxígeno o la aplicación de un potencial eléc-
30 trico de corriente continua a la zona de reacción. Cuando se

1 emplea oxígeno, deben evitarse las mezclas explosivas de
oxígeno y vapores orgánicos combustibles en la fase gaseosa
y deben agregarse aceptores de agua o agentes deshidratantes
tales como ésteres alquílicos del ácido ortofórmico a la fa-
5 se líquida para evitar la acumulación de agua.

En un reciente artículo por Donald M. Fenton y Paul
J. Steinwand, Journal of Organic Chemistry, vol. 39, n° 5,
1974, págs. 701-704, se ha propuesto un mecanismo general
para la carbonilación oxidativa de alcoholes para formar oxa-
10 latos de dialquilo utilizando un sistema redox de paladio,
oxígeno y agentes deshidratantes. En ausencia del necesario
agente deshidratante, se forma una gran cantidad de dióxido
de carbono y no se producen oxalatos. Se insiste en la nece-
sidad del sistema redox de hierro o cobre durante la síntesis
15 del oxalato.

Una reciente patente de Alemania Occidental, número
2.213.435, describe un método para la síntesis de ácido oxálico
y ésteres oxálicos utilizando respectivamente agua y alco-
20 hol. El catalizador está constituido por una sal de un metal
del grupo del platino, una sal de un metal más electropositivo
que el metal del grupo del platino, v.g. cloruro de cobre(II)
y una sal de un metal alcalino. Se utiliza como oxidante oxí-
geno en cantidades estequiométricas. Un inconveniente de esta
reacción es que es necesario el uso de mezclas explosivas de
25 oxígeno y monóxido de carbono para efectuar la reacción. En
condiciones no explosivas, solamente pueden obtenerse cantida-
des traza de oxalato.

En una patente alemana más reciente, n° 2.514.685, se
describe un procedimiento para la producción de oxalatos de
30 dialquilo por reacción de un alcohol alifático con CO y oxí-

1 geno bajo presión, en presencia de un catalizador que com-
prende una mezcla de una sal de un metal del grupo del plati-
no y una sal de cobre o de hierro y un acelerante que inclu-
5 ye nitratos, sulfatos, carbonatos, aminas terciarias e hidró-
xidos y carboxilatos de metales alcalinos y alcalino-térreos.
La conversión del alcohol empleado en este procedimiento en
los oxalatos de dialquilo es lenta.

10 Se han desarrollado muchas aplicaciones comerciales
importantes para los oxalatos de esta invención, por ejemplo
como disolventes de éteres o ésteres celulósicos y de resi-
nas, como intermediarios de colorantes y en la preparación
de etilenglicol.

15 El procedimiento de esta invención proporciona un mé-
todo de realización de la carbonilación oxidativa de un alco-
xi-cicloalqueno para producir un éster oxálico sin la copro-
ducción de agua que actúa envenenando al sistema catalítico
y que incluso en pequeñas cantidades también da lugar a la
producción de grandes cantidades de dióxido de carbono y a la
20 cosiguiente pérdida del éster oxálico deseado. Así, mediante
el procedimiento de esta invención, solamente pueden acumular
se en el sistema de reacción concentraciones muy pequeñas de
agua ya que mediante el mecanismo de la reacción, cualquier
25 agua que pudiera formarse es rápidamente consumida con forma-
ción del coproducto cetona. Además, la coproducción de éste-
res carbónicos asociada a estas reacciones de carbonilación
es reducida al mínimo, produciendo excelentes selectividades
a ésteres oxálicos con elevados grados de conversión del alco-
xi-cicloalqueno. La cetona cíclica coproducida con el éster
oxálico deseado por la reacción de carbonilación oxidativa
30 del alcoxi-cicloalqueno puede ser separada fácilmente del oxa-

1 lato deseado y reconvertida en el alcoxicicloalqueno reacti-
vo respectivo.

5 Otras ventajas de esta invención, en comparación con
los procedimientos conocidos de la técnica anterior para la
10 producción de oxalato, son: (1) eliminación de las peligro-
sas condiciones de operación al evitar las mezclas explosivas
de oxígeno y monóxido de carbono, (2) evitación del uso de
grandes cantidades de iones cloruro corrosivos, (3) facilidad
de recuperación y regeneración de los catalizadores de sales
15 metálicas para reutilizarlos en el procedimiento y (4) la po-
sibilidad de emplear en el procedimiento como catalizadores
las sales de cobre y otras sales metálicas más fácilmente
asequibles en lugar de las sales de los metales del grupo del
platino que son más caras.

15 COMPENDIO DE LA INVENCION

20 De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento de carbonilación oxidativa catalítica, muy mejorado,
para la preparación con alto rendimiento de ésteres oxálicos,
por reacción de cantidades estequiométricas de un alcohol,
25 monóxido de carbono y oxígeno con un alcoxicicloalqueno, cuyo
procedimiento se lleva a cabo a temperaturas y presiones ele-
vadas, en presencia de un catalizador de una sal metálica y
como mínimo una cantidad catalítica de una amina básica y en
condiciones relativamente anhidras. En el procedimiento, se
30 emplea como mínimo un mol de alcohol por mol de alcoxiciclo-
alqueno. El procedimiento de esta invención también utiliza, en
cantidades catalíticas apropiadas, sales oxidantes de metales
particulares y un ácido o un compuesto de una sal de amonio o
de amonio sustituido para ejercer un efecto pronunciado so-
bre la selectividad de formación del éster oxálico y obtener

1 elevados grados de conversión en los oxalatos sobre los car-
bonatos que pueden encontrarse presentes solamente en canti-
dades traza. Además, se ha encontrado que también pueden
5 utilizarse cantidades catalíticas de diversos ligandos, que
por sí solos no actúan, como cocatalizadores en combinación
con los catalizadores de sales metálicas, las aminas, las
sales amínicas y las sales oxidantes.

Un objeto fundamental de esta invención es proporci-
onar un procedimiento para la preparación de ésteres oxálicos
10 con alto rendimiento y elevado grado de conversión de las
sustancias reaccionantes al mismo tiempo que se evitan los
problemas operativos asociados a los procedimientos ante-
riores.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un nue-
vo sistema de reacción útil en la conversión de monóxido de
15 carbono, oxígeno, alcohol y alcoxicicloalquenos en ésteres
oxálicos.

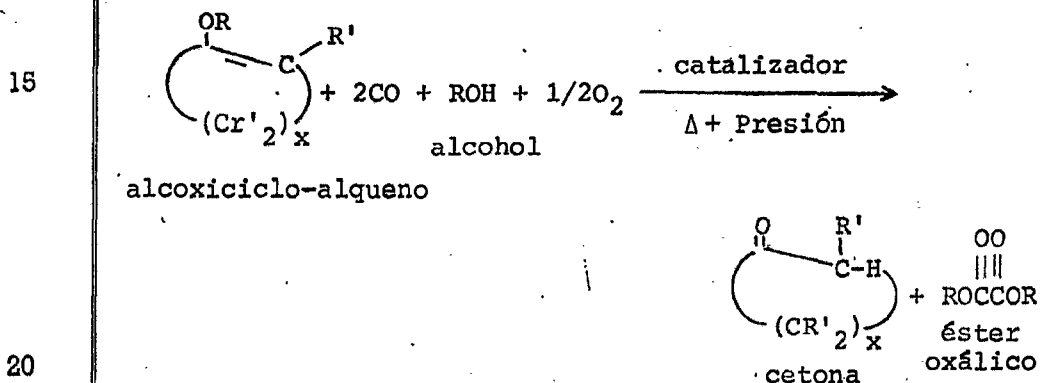
Otro objeto de esta invención es proporcionar un me-
canismo específico para el empleo de catalizadores, sales
20 oxidantes, sales amínicas y aminas en un proceso de carboni-
lación oxidativa, empleando alcoxicicloalquenos como sustan-
cias reaccionantes.

Estos y otros objetos y ventajas de esta invención
resultarán evidentes en la descripción de la invención que
25 sigue y en las reivindicaciones.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se obtienen ésteres
oxálicos por reacción, en condiciones en fase líquida relati-
vamente anhidras, de un alcoxicicloalqueno con monóxido de
30 carbono, cantidades como mínimo equimoleculares de un alco-

1 hol, calculadas sobre el alcoxicicloalqueno empleado, y oxí-
gèno, a temperaturas y presiones elevadas en presencia de un
catalizador constituído por sales de paladio, rodio, platino,
5 cobre, cobalto, cadmio o cinc, con o sin un ligando tal como
yoduro de litio como cocatalizador y, en cantidades catalíticas,
amoníaco o una amina primaria, secundaria o terciaria y ade-
más cantidades catalíticas de una sal metálica oxidante de
cobre(II) o hierro(III), una sal amónica o una sal amínica
10 o, cuando se emplea un exceso de la amina básica, un ácido
más fuerte que el agua que no forme un complejo demasiado
fuerte con la sal metálica catalizadora. La síntesis de los
ésteres oxálicos se realiza de acuerdo con la siguiente ecua-
ción postulada:



25 donde R es un grupo alquilo o aralquilo, que pueden ser igua-
les o diferentes, R' es hidrógeno o un grupo alquilo lineal
o ramificado, que pueden ser iguales o diferentes, sobre el
anillo cíclico. Cuando R y R' son grupos alquilo, pueden ser
iguales o diferentes; x es un número entero de 3 a 6. Cuando
el grupo R del alcoxicicloalqueno y del alcohol son diferen-
tes, se forman ésteres oxálicos mixtos, v.g. oxalato de meti-
lo y etilo.

30 Como se ha indicado antes, se agregan a la mezcla de
reacción cantidades catalíticas de una amina y, como ya se

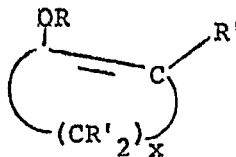
1 ha dicho, además, en cantidades catalíticas, una sal metálica oxidante y una sal amínica. La sal amínica así agregada también puede formarse in situ en la mezcla de reacción por adición de un ácido como ácido sulfúrico, con objeto de formar la cantidad necesaria de sal amínica. Así, por ejemplo, 5 puede emplearse inicialmente trietilamina en cantidades suficientes y en exceso sobre la cantidad catalítica y añadirse ácido sulfúrico para formar sulfato de trietilamonio en las cantidades catalíticas deseadas. La adición de la sal amínica 10 mantiene la acidez protónica del sistema de reacción, proporcionando con ello una mayor selectividad y mayor rendimiento del éster oxálico.

15 La reacción entre el alcoxicicloalqueno, el monóxido de carbono, el alcohol y el oxígeno puede llevarse a cabo en un autoclave o en cualquier otro reactor de alta presión. Un procedimiento general consiste en cargar el alcoxicicloalqueno, la amina, el alcohol, la sal amínica (o la cantidad requerida de amina y ácido), el catalizador y la sal oxidante en la vasija de reacción, introducir la cantidad apropiada de monóxido de carbono y oxígeno a la presión de reacción deseada y después calentar la mezcla a la temperatura deseada durante el periodo de tiempo apropiado. La reacción puede 20 llevarse a cabo de forma discontinua o como proceso continuo y el orden de adición de las sustancias reaccionantes puede 25 modificarse para adaptarlo a las condiciones y aparato particulares empleados. Los productos de reacción se recuperan y tratan por cualquier método convencional tal como destilación y/o filtración, etc, para realizar la separación del oxalato de los materiales que no han reaccionado, del catalizador, 30 de la sal oxidante, de la sal amínica, de los subproductos,

1 etc.

Los alcoxicicloalquenos empleados en cantidades estequiométricas y adecuados para uso en el procedimiento de esta invención responden a la fórmula general

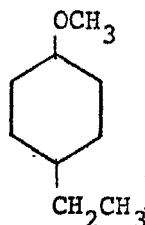
5



10

como se ha indicado antes. Es representativo de estos compuestos, por ejemplo, el 1-metoxi-4-etilciclohexeno de fórmula estructural

15



20

Pueden encontrarse en el anillo cíclico de 5 a 8 átomos de carbono. R puede ser un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono. R también puede ser un grupo aralquilo conteniendo uno o más anillos bencenoides, preferiblemente no más de dos anillos, que pueden estar fusionados o unidos por enlaces de valencia sencillos. R' puede ser hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, en la cadena alquílica. x es un número entero de 3 a 6 formando así un anillo cíclico que puede contener de 5 a 8 átomos de carbono.

25

30

Entre los alcoxicicloalquenos representativos adecuados para uso en esta invención podemos citar, por ejemplo: 1-metoxi-, 1-etoxi-, 1-propoxi-, 1-butoxi-, 1-isobutoxi-, etc, ciclohexenos, cicloheptenos, ciclopentenos, ciclooctenos,

1 etc, 1-metoxi-4-metilciclohexeno, 1-metoxi-2-metil-4-etilciclohexeno, 1-etoxi-4-butilciclohepteno, 1-metoxi-2-metil-6-etilcicloocteno, etc.

5 Los alcoholes empleados en cantidades como mínimo estequiométricas con los alcoxícicloalquenos y adecuados para uso en el procedimiento de esta invención pueden ser alcoholes alifáticos y alicíclicos saturados monohídricos o alcoholes aralquílicos y pueden contener otros sustituyentes tales como radicales amido, alcoxi, amino, carboxi, ciano, etc, además del grupo hidroxilo. En general, los sustituyentes no interferirán con la reacción de la invención.

10 Los alcoholes que se emplean en cantidades por lo menos equimoleculares con las cantidades de alcoxícicloalqueno empleadas pueden ser alcoholes primarios, secundarios o terciarios y responden a la fórmula general ROH, donde R es un grupo alifático o alicíclico opcionalmente sustituido, conteniendo preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. R también puede ser un grupo alquilo conteniendo uno o más anillos bencenoides, preferiblemente no más de dos anillos que pueden estar fusionados o unidos por enlaces de valencia sencillos, directamente o a través de puentes que, por ejemplo, pueden ser átomos de oxígeno o azufre o grupos sulfóxido, sulfona o carbonilo o grupos alquilenos en los que, si se desea, la cadena carbonada puede estar interrumpida, por ejemplo, por átomos de oxígeno o azufre, grupos sulfóxido, sulfona o carbonilo, por ejemplo grupos metileno, oximetileno, dimetilensulfona o dimetilencetona. Son alcoholes representativos especialmente adecuados para uso en esta invención los
15
20
25
30 alcoholes monohídricos como alcohol metílico, etílico, n-butílico, isobutílico, sec-butílico, t-butílico, amílico, hexí-

1 lico, octílico, n-propílico, isopropílico, bencílico, cloro-
bencílico y metoxibencílico así como, por ejemplo, ciclohexa-
nol, octanoles, heptanoles, decanoles, 2-etilhexanol, nona-
nol, metilciclohexanol y similares. Los alcoholes preferidos
5 son los alcoholes monohídricos primarios y secundarios, como
metanol, etanol y alcohol n-butílico.

Las aminas empleadas en cantidades catalíticas en el
procedimiento de esta invención además del amoniaco pueden
ser aminas primarias, secundarias o terciarias e incluyen las
10 aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclic-
cas o mezclas de las mismas. Las aminas pueden estar sin sus-
tituir o contener otros sustituyentes como haluros, alquilo,
arilo, hidroxi, amino, alquilamino, carboxi, etc. Las aminas
pueden emplearse en la reacción a concentraciones comprendi-
15 das entre 0,1 y 5 % en peso y preferiblemente a una concen-
tración de alrededor del 3 % en peso.

Las aminas representativas como las descritas ante-
riormente incluyen, por ejemplo, mono-, di- y tri-metil-,
20 etil- y propil-aminas, iso y di-isopropilaminas, alilaminas,
mono-, di-, tri-, iso y di-isobutilaminas, 1-metilpropilami-
na, 1,1-dimetiletilamina, amilaminas, ciclohexilamina, dicit-
clohexilamina, 1,3-dimetilbutilamina, 2-etilhexilamina, 1-ci-
clopentil-2-aminopropano, 1,1,3-tetrametilbutilamina, anili-
na, etilendiamina, metilendiamina, etanolamina, octilaminas,
25 n-decilamina, di-, tetra-, hexa-, octa-, dideo-, ditetra-,
diocta-, trideo- y triocta-decilaminas, cloroanilinas, nitro-
anilinas, toluidinas, naftilamina, N-metil y N-etil y N,N'-
dimetil y N,N-dietilanilina, di- y tri-fenilaminas, N,N-diamil-
30 anilina, bencildimetilamina, piperidina, pirrolidina, etc.
Las aminas preferidas son las aminas terciarias como trietil-

1 amina y tributilamina.

Los catalizadores de sales metálicas que pueden utilizarse en el procedimiento de esta invención son las sales de paladio, platino, rodio, cobre, cobalto, cadmio y cinc.

5 Entre las formas químicas de los compuestos metálicos que pueden utilizarse como tales o como mezclas están los haluros, sulfatos, oxalatos y acetatos de paladio, platino y rodio y los haluros de cobre, preferiblemente los haluros de paladio (II) y cobre(I) o (II) tales como cloruro de paladio(II), yoduro de paladio(II), cloruro de cobre(II) y yoduro de cobre(II).

10 Entre las sales metálicas catalíticas representativas se encuentran, por ejemplo, el cloruro de paladio(II), cloruro de cobre(II), cloruro de rodio(III), yoduro de cobre(II), sulfato de paladio(II), oxalato de paladio(II), acetato de paladio (II), yoduro de paladio(II), bromuro de rodio(III), cloruro de platino(II), sulfato de platino(II), cloruro de cobalto (II), cloruro de cadmio, cloruro de cinc, etc.

15

Los catalizadores empleados pueden encontrarse en estado homogéneo en la mezcla de reacción en las condiciones de reacción. Así, los catalizadores pueden estar en solución o suspensión y también pueden encontrarse sobre materiales de soporte como alúmina, gel de sílice, aluminosilicatos, carbón activo o zeolitas.

20

La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de una proporción catalítica de una sal metálica y transcurre con las pequeñas cantidades de los compuestos catalíticos de sales metálicas antes descritos. En general, las proporciones de catalizador de sal metálica utilizadas en la reacción serán equivalentes a alrededor de 0,001 a 5 % del peso del alcóxidoalqueno empleado y se utilizan preferiblemente en

25

30

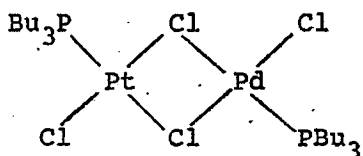
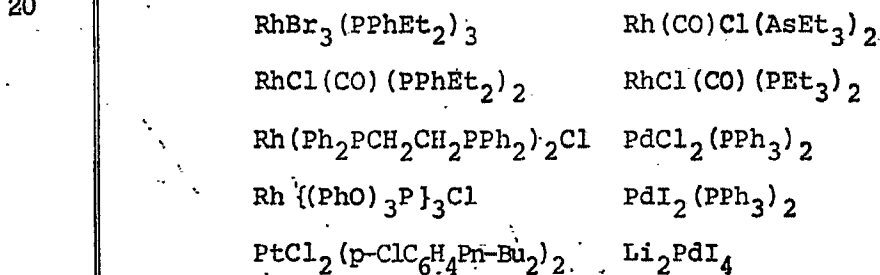
1 cantidades comprendidas aproximadamente entre 0,01 y 2 % del
peso del alcoxicicloalqueno empleado. Pueden utilizarse can-
tidades mayores o menores a presiones y temperaturas dife-
rentes.

5 Como se ha mencionado antes, puede emplearse un li-
gando o compuesto complejo de coordinación del catalizador
metálico en el procedimiento de esta invención como cocatali-
zador y conseguir también así un pronunciado aumento de la
selectividad a éster oxálico. Los ligandos pueden ser, por
10 ejemplo, alquil o aril-fosfinas, arsinas, yoduros o estibinas.
Los complejos de los catalizadores metálicos que son adecua-
dos como cocatalizadores en el procedimiento de esta inven-
ción son los compuestos complejos de paladio, platino, rodio,
cadmio, cobalto, cinc y cobre. Los compuestos complejos pue-
15 den contener uno o más átomos de dichos metales en la molécula
y cuando hay presente más de uno de estos átomos, los me-
tales pueden ser iguales o diferentes. Los ligandos mono- o
poli-dentados que hay presentes en la molécula de los compues-
tos complejos y en los que por lo menos uno de los átomos
20 donadores de electrones es un átomo de fósforo, arsénico o
antimonio o un ion yoduro conteniendo una pareja solitaria
de electrones pueden ser, por ejemplo, organo-fosfinas, orga-
no-yoduros, organo-arsinas y organo-estibinas. Los ligandos
monodentados adecuados incluyen las alquifosfinas como tri-
25 metilfosfina y tributilfosfina, arilfosfinas como dietilfenil-
fosfina y radicales derivados de estas fosfinas, por ejemplo
el radical de fórmula $-P(CH_3)_2$. También pueden emplearse hi-
drocarbilo-xifosfinas, es decir fosfitos, tal como el fosfito
de trifenilo. Los ligandos polidentados adecuados incluyen
30 el tetrametildifosfinoetano y el tetrafenildifosfinoetano.

1 Pueden utilizarse derivados exactamente análogos de arsénico
 y antimonio; sin embargo, debido a su mayor facilidad de pre-
 paración y mayor estabilidad de los complejos derivados, se
 5 prefieren los derivados hidrocarbólicos del fósforo. También
 se prefiere emplear yoduros de metales alcalinos, v.g. yodu-
 ro de litio.

Los compuestos complejos adecuados para uso en el pro-
 cedimiento de esta invención pueden contener en la molécula,
 además de los ligandos antes descritos, uno o más átomos,
 10 grupos o moléculas distintos, que están químicamente enlaza-
 dos al átomo o átomos metálicos. Los átomos que pueden estar
 enlazados al metal son, por ejemplo, átomos de hidrógeno, ni-
 trógeno y halógeno; los grupos que pueden estar enlazados al
 metal son, por ejemplo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, carbo-
 15 nilo, nitrosilo, ciano y SnCl_3 ; las moléculas que pueden estar
 enlazadas al metal son, por ejemplo, isocianuros e isotiocia-
 natos orgánicos.

Son ejemplos de compuestos complejos adecuados los
 representados por las siguientes fórmulas:



Los compuestos complejos empleados pueden ser introducidos en
 la mezcla de reacción como tales o pueden ser formados in situ
 30 a partir de un compuesto metálico adecuado de los citados

1 anteriormente y el ligando deseado.

5 El ligando o compuestos complejos pueden ser utilizados en cantidades catalíticas de 0 a 3 %, preferiblemente de 0,1 a 1 % del peso del alcoxicicloalqueno que ha de reaccionar, aunque pueden utilizarse cantidades mayores o menores a presiones o velocidades de reacción diferentes.

10 Las sales oxidantes que pueden emplearse en condiciones anhidras y en cantidades catalíticas del orden de 0,1 a 10 % en peso y preferiblemente de 2 a 5 % en peso en el procedimiento de esta invención son las sales de cobre(II) como los sulfatos, trifluoracetatos, oxalatos o acetatos, preferiblemente los sulfatos y trifluoracetatos de cobre(II). Las sales oxidantes representativas incluyen, por ejemplo, el sulfato de cobre(II), el trifluoracetato de cobre(II), el acetato de cobre(II), el oxalato de cobre(II), el triflato de cobre(II) y el fluorsulfonato de cobre(II). Un exceso de cloruros en forma de sales oxidantes es perjudicial para el sistema de reacción de esta invención. También pueden utilizarse sales de hierro(III) como el sulfato de hierro(III) en
15 proporciones similares en este procedimiento pero se prefieren las sales de cobre.
20

25 Las sales amínicas que se utilizan en condiciones anhidras y en cantidades catalíticas de 0,5 a 10 % en peso, preferiblemente a una concentración de alrededor del 5 % en peso, en el procedimiento de esta invención son, por ejemplo los sulfatos, trifluoracetatos y acetatos de amonio y amonio sustituido, preferiblemente los sulfatos de aminas terciarias como el sulfato de trietilamonio. Entre las sales amínicas representativas se encuentran, por ejemplo, el sulfato de
30 dietilamonio, el sulfato de etilamonio, el sulfato de butil-

1 amonio, el sulfato amónico, el sulfato de trimetilamonio,
el sulfato de monometilamonio, el hidrógeno-sulfato de tri-
metilamonio, el acetato amónico, el trifluoracetato amóni-
co, el trifluoracetato de metil-, etil- y butil-amonio, etc.

5 Las sales amínicas pueden agregarse como tales o
formarse in situ en las cantidades requeridas, por adición
de un ácido como sulfúrico, bencenosulfónico, fosfórico,
o-bórico, p-toluensulfónico, acético o trifluoracético, a
10 la mezcla de reacción mientras se utilizan cantidades supe-
riores a la requerida de la amina básica. Los ácidos que pue-
den utilizarse para formar la sal incluyen aquéllos que
no forman un complejo con el catalizador de sal metálica o,
cuando se emplean, con los compuestos oxidantes de sales me-
tálicas, inactivando al catalizador y al oxidante. Como se
15 ha indicado antes, los ácidos deben ser de fuerza suficien-
te, es decir, más fuertes que el agua y tales que el anión
no forme complejos con el catalizador metálico ni con la sal
oxidante. Las sales que pueden formarse in situ pueden no
ser necesariamente aislables por sí mismas y pueden existir
20 en equilibrio en la mezcla de reacción en las condiciones
de carbonilación. Por lo tanto, estas sales pueden no ser
agregadas como tales sino, como se ha indicado antes, pueden
ser formadas in situ por adición de un ácido adecuado a la
mezcla de reacción que contiene la amina.

25 Aunque no son necesarios, si se desea pueden emplear-
se disolventes que sean químicamente inertes frente a los
componentes del sistema de reacción. Los disolventes adecua-
dos son, por ejemplo, ésteres orgánicos como acetato de etil-
lo, formiato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato
30 de sec- e iso-butilo, acetato de amilo, acetato de ciclohexi-

1 lo, benzoato de n-propilo, ftalatos de alquilo inferior, etc
y las alquilsulfonas y sulfóxidos como propiletilsulfóxido,
diisopropilsulfona, diisooctilsulfóxido, acetona, ciclohexa-
nona, formiato de metilo, etc.

5 Como se ha indicado antes, la reacción puede ser lle-
vada a cabo adecuadamente introduciendo el oxígeno y el monó-
xido de carbono a la presión deseada para ponerlos en contac-
to con la mezcla de reacción de alcohol y alcoxícicloalqueno
10 que contiene las sustancias reaccionantes especificadas, el
catalizador y la amina y además una sal amínica y una sal
oxidante y calentando a la temperatura deseada. En general,
se emplea una presión parcial de monóxido de carbono de alre-
dedor de 500 a 3000 psig (35 a 211 kg/cm² manométricos) y
preferiblemente de 900 a 2200 psig (63 a 154 kg/cm² manomé-
15 tricos). Generalmente se emplean cantidades estequiométricas
de monóxido de carbono. Sin embargo, puede emplearse un exce-
so de monóxido de carbono, por ejemplo en los procedimientos
continuos donde generalmente se utilizan grandes excesos de
monóxido de carbono y estos se reciclan adecuadamente. La
20 reacción transcurre a temperaturas comprendidas entre 50 y
200°C aproximadamente. Generalmente se prefiere llevar a ca-
bo el procedimiento a temperaturas comprendidas entre 100 y
135°C para obtener una velocidad de reacción conveniente.
Pueden emplearse medios de calefacción y/o refrigeración,
25 internos y/o externos a la mezcla de reacción, para mantener
la temperatura dentro de los límites deseados.

Generalmente se emplean como mínimo cantidades este-
quiométricas de oxígeno o de un gas conteniendo oxígeno, como
el aire, y cualquier presión parcial de oxígeno de manera que
30 se eviten los límites explosivos. Así, las concentraciones de

1 oxígeno deben ser suficientemente bajas para que la mezcla
de reacción no sea potencialmente explosiva. El Handbook of
Chemistry and Physics, 48 edición, 1967, indica que los lími-
5 tes explosivos del oxígeno puro en el monóxido de carbono
son de 6,1 a 84,5 % en volumen y del aire en monóxido de
carbono son del 25,8 al 87,5 % en volumen.

El tiempo de reacción depende generalmente del alco-
xicicloalqueno y del alcohol reaccionantes, de la temperatu-
ra, de la presión y de la cantidad y tipo de catalizador uti-
10 lizado así como del tipo de equipo empleado. Los tiempos de
reacción son diferentes del proceso continuo al discontinuo.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la in-
vención de acuerdo con los principios de la misma pero no
deben considerarse limitativos en ningún aspecto salvo en el
15 indicado en las reivindicaciones del apéndice.

En los ejemplos que siguen, las reacciones se llevan
a cabo en un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, agita-
do. Las materias líquidas y sólidas se cargan en el reactor
(en forma de soluciones siempre que sea posible). El CO se
20 carga en el reactor a la presión deseada y se calienta a la
temperatura de reacción. Se establece un caudal de CO y se
agrega aire en cantidad suficiente para que nunca se obten-
ga una mezcla gaseosa potencialmente explosiva en el reactor.
Cuando se observa un efecto exotérmico, se hace circular agua
25 fría a través del circuito de refrigeración interno para man-
tener la temperatura de reacción dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$. Periódica-
mente se toman muestras gaseosas del efluente y se analiza
el CO_2 que contienen por análisis espectral de masas. Se en-
fría el reactor a la temperatura ambiente. Durante la evacua-
30 ción del reactor, se toman muestras de gases y se determina

1 su composición por análisis espectral de masas. El producto líquido se analiza por cromatografía de gas-líquido (cgl) para determinar los ésteres oxálico y carbónico.

EJEMPLO 1

5 En un autoclave Magnedrive agitado, de 500 ml, provisto de un refrigerante (-20°C) y un separador de líquidos en la rama descendente del proceso, se carga una solución de 5,06 g (50 milimoles) de trietilamina, 1,72 g (16,9 milimoles) de ácido-sulfúrico concentrado, 40,4 g (1,26 moles) de metanol y 70,6 g (0,63 moles) de 1-metoxiciclohexeno. En forma sólida se añaden 0,36 g (1,0 milimoles) de yoduro de paladio(II), 0,27 g (2,0 milimoles) de yoduro de litio y 5,17 g (32,4 milimoles) de sulfato de cobre(II). El monóxido de carbono se carga en el autoclave a 1800 psig (126 kg/cm²). El autoclave se calienta a 100°C con una velocidad de agitación de 1500 rpm. Se establece un flujo de monóxido de carbono a un caudal de 4,35 litros/minuto y después se inicia la corriente de aire a un caudal de 1,38 litros/minuto. Se observa un efecto exotérmico inmediato. Se mantiene una temperatura constante con agua corriente (+ 1°C). Se recogen periódicamente muestras gaseosas de los gases efluentes durante toda la operación y se analiza el CO₂ que contienen por análisis espectral de masas.

25 La reacción se interrumpe al cabo de 135 minutos enfriando a la temperatura ambiente con agua corriente. Se interrumpen los caudales de gases y el reactor se evacúa cuidadosamente. Durante la evacuación, se toman muestras gaseosas y se analiza el CO₂. Después de filtrar a vacío el producto de reacción, el análisis glc indica la presencia de oxalato de dimetilo (0,64 moles), ciclohexanona, metanol y

30

1 cantidades traza de carbonato de dimetilo y 1-metoxiciclohexeno. El sólido filtrado (4,9 g) contiene hemihidrato de oxalato de cobre(II).

EJEMPLO 2

5 En un autoclave provisto de un refrigerante (-20°C) y un separador de líquidos en la rama descendente se introduce una mezcla de 4,25 g (42 milimoles) de trietilamina, 1,72 g (16,9 milimoles) de ácido sulfúrico concentrado, 32,04 g (1,0 moles) de metanol, 100,0 g (0,80 moles) de 1-metoxi-4-
10 metilciclohexeno, 0,18 g (1,0 milimoles) de cloruro de paladio(II), 0,27 g (2,0 milimoles) de yoduro de litio y 5,17 g (32,4 milimoles) de sulfato de cobre(II). Se carga CO en el autoclave a 1600 psig (112 kg/cm²) y el autoclave se calienta a 100°C con agitación. Se establece un caudal de CO de
15 4,35 litros/minuto y se inicia un caudal de aire de 1,38 litros/minuto. Se mantiene una temperatura constante (+ 1°C) con agua corriente y la reacción se lleva a cabo durante 120 minutos y después se interrumpe enfriando a la temperatura ambiente con agua corriente. Se interrumpen los pasos de gas
20 y el autoclave se evacúa; en cuyo momento se toman muestras de gas y se analiza el CO₂. Por análisis cgl el producto de reacción filtrado presenta una cantidad significativa de oxalato de dimetilo junto con 4-metilciclohexanona como coproducto. Solamente se detectan cantidades traza de carbonato
25 de dimetilo así como de metanol que no ha reaccionado y de hemihidrato de oxalato de cobre(II).

EJEMPLO 3

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1. En el autoclave se carga una mezcla de 3,44 g (34 milimoles) de trietilamina, 3,38 g (17 milimoles) de hidrógeno-sulfato de trietil-

1 amonio, 38,4 g (1,20 moles) de alcohol metílico, 70,6 g
(0,63 moles) de 1-metilciclohexeno, 0,38 g (2,0 milimoles)
de yoduro de cobre(I), 0,54 g (4,0 milimoles) de yoduro de
litio y 5,17 g (32,4 milimoles) de sulfato de cobre(II). El
5 CO se carga a 2500 psig (175 kg/cm² manométricos). La tempe-
ratura se eleva a 150°C con agitación. Se establece un caudal
de CO de 4,35 litros/minuto y un caudal de aire de 1,38 li-
tros/minuto. Se mantiene la temperatura (+ 1°C) y la reacción
se lleva a cabo durante 140 minutos. Se detectan en el pro-
10 ducto de reacción por análisis cgl 0,45 moles de oxalato de
dimetilo, ciclohexanona y cantidades traza de carbonato de
dimetilo junto con alcohol metílico que no ha reaccionado.
El producto de reacción contiene hemihidrato de oxalato de
cobre(II).

15

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1. En el auto-
clave se carga una mezcla de 2,25 g (50 milimoles) de etil-
amina, 1,72 g (16,9 milimoles) de ácido sulfúrico concentra-
do, 38,4 g (1,20 moles) de alcohol metílico, 70,6 g (0,63
20 moles) de 1-metoxiciclohexeno, 0,24 g (1,0 milimoles) de
sulfato de paladio(II), 0,37 g (2,0 milimoles) de yoduro de
litio y 5,17 g (32,4 milimoles) de sulfato de cobre(II). El
CO se carga a 1800 psig (126 kg/cm² manométricos). La tempe-
ratura se eleva a 135°C con agitación. Se establece un caudal
25 de CO de 4,35 litros/minuto y un caudal de aire de 1,38 li-
tros/minuto. La temperatura se mantiene (+ 1°C) y la reacción
se lleva a cabo durante 180 minutos. Por análisis cgl se de-
tectan en el producto de reacción oxalato de dimetilo, ciclohe-
30 xanona, cantidades traza de carbonato de dimetilo y metanol
que no ha reaccionado. En el producto de reacción se detecta

1 hemihidrato de oxalato de cobre(II).

EJEMPLO 5

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1. Se carga en el autoclave una mezcla de 4,26 g (50 milimoles) de piperidina, 1,72 g (16,9 milimoles) de ácido sulfúrico concentrado, 41,6 g (1,26 moles) de metanol, 70,6 g (0,63 moles) de 1-metoxiciclohexeno, 0,36 g (1,0 milimoles) de yoduro de paladio(II), 0,27 g (2,0 milimoles) de yoduro de litio y 6,48 g (16,2 milimoles) de sulfato de hierro(III). El CO se carga en el autoclave hasta una presión de 1500 psig (105 kg/cm² manométricos). La temperatura se eleva a 100°C con agitación y se establece un caudal de CO de 4,35 litros/minuto y un caudal de aire de 1,38 litros/minuto. Se mantiene la temperatura y la reacción se lleva a cabo durante 180 minutos. En el producto de reacción se detectan oxalato de dimetilo en cantidades importantes, ciclohexanona, carbonato de dimetilo y metanol que no ha reaccionado. Se detecta una cantidad traza de hemihidrato de oxalato de cobre(II).

EJEMPLO 6

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1. En el autoclave se carga una mezcla de 7,02 g (69,4 milimoles) de trietilamina, 2,28 g (23,2 milimoles) de ácido sulfúrico concentrado, 38,4 g (1,20 moles) de alcohol metílico, 7,06 g (0,63 moles) de 1-metoxiciclohexeno, 0,26 g (2,0 milimoles) de cloruro de cobalto(II), 0,19 g (1,42 milimoles) de yoduro de litio, 3,70 g (23,2 milimoles) de sulfato de cobre(II). El CO se carga en el autoclave a una presión de 2000 psig (140 kg/cm² manométricos). La temperatura se eleva a 135°C con agitación y se establece un caudal de CO de 4,35 litros/minuto y un caudal de aire de 1,38 litros/minuto. Se mantiene

1 la temperatura y la reacción se lleva a cabo durante un pe-
riodo de 180 minutos. Se detectan en el producto de reacción
oxalato de dimetilo, ciclohexanona y cantidades traza de car-
bonato de dimetilo junto con alcohol metílico y 1-metoxiciclo
5 hexeno que no han reaccionado y algo de hemihidrato de oxala-
to de cobre(II).

EJEMPLO 7

En un autoclave agitado de acero inoxidable, de 500
ml, provisto de un refrigerante (-20°C) y un separador de
10 líquido en la rama descendente, se carga una solución de 9,27
g (50 milimoles) de tributilamina, 1,72 g (16,9 milimoles)
de ácido sulfúrico concentrado, 40,4 g (1,26 moles) de meta-
nol y 106 g (0,63 moles) de 1-metoxi-4-butilciclohexeno. Se
cargan en forma sólida 0,36 g (1,0 milimoles) de yoduro de
15 paladio(II), 1,05 g (4,0 milimoles) de trifenilfosfina y
5,17 g (32,4 milimoles) de sulfato de cobre(II). El monóxido
de carbono se carga en el autoclave a 1800 psig (126 kg/
cm²). El autoclave se calienta a 110°C con una velocidad de
agitación de 1500 rpm. Se establece un caudal de monóxido
20 de carbono de 4,35 litros/minuto y después se inicia un cau-
dal de aire de 1,38 litros/minuto. Se observa un efecto exo-
térmico inmediato. Se mantiene una temperatura constante con
agua corriente (+ 1°C). Se recogen periódicamente durante
toda la operación muestras de los gases efluentes y se anali-
zan por análisis espectral de masas para determinar el CO₂.

La reacción se interrumpe al cabo de 135 minutos
enfriando a la temperatura ambiente con agua corriente. Se
interrumpen los pasos de gas y el reactor se evacúa cuidadosa
mente. Durante la evacuación se toman muestras de gases y
30 se analiza el CO₂.

1 Después de filtrar a vacío el producto de reacción,
el análisis cgl demuestra la presencia de oxalato de dime-
tilo (0,69 moles), 4-butilciclohexanona, metanol y cantidades
traza de carbonato de dimetilo y 1-metoxi-4-butilciclohexeno
5 que no ha reaccionado.

EJEMPLO 8

Se repite el procedimiento del Ejemplo 7. Se carga
en el autoclave una mezcla de 1,72 g (17 milimoles) de tri-
etilamina, 5,11 g (17 milimoles) de sulfato de trietilamonio,
10 29,0 g (0,63 moles) de alcohol etílico, 70,6 g (0,63 moles)
de 1-metoxiciclohexeno, 0,36 g (1,0 milimoles) de yoduro de
paladio(II), 0,27 g (2,0 milimoles) de yoduro de litio y
5,17 g (32,4 milimoles) de sulfato de cobre(II). El monóxido
de carbono se carga a 2000 psig (140 kg/cm^2 manométricos).
15 El autoclave se calienta a 100°C con una velocidad de agita-
ción de 1500 rpm. Se establece un caudal de monóxido de car-
bono de 4,35 litros/minuto y un caudal de aire de 1,38 li-
tros/minuto. Se mantiene la temperatura ($+1^\circ\text{C}$) y la reacción
se lleva a cabo durante 140 minutos. El análisis cromatográ-
20 fico de gas-líquido indica la presencia de oxalato de dime-
tilo, oxalato de dietilo y oxalato de metilo y etilo junto
con el coproducto ciclohexanona y cantidades traza de carbo-
nato de dimetilo y carbonato de dietilo.

EJEMPLO 9

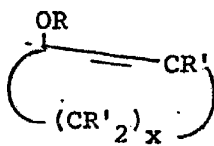
25 En el autoclave provisto de un refrigerante (-20°C)
y un separador de líquidos en la rama descendente se carga
una mezcla de 4,25 g (42 milimoles) de trietilamina, 1,72 g
(16,9 milimoles) de ácido sulfúrico concentrado, 24,0 g
(0,75 moles) de metanol, 105,2 g (0,75 moles) de 1-metoxici-
30 cloocteno, 0,27 g (2,0 milimoles) de yoduro de cinc, 0,27 g

1 (2,0 milimoles) de yoduro de litio y 5,17 g (32,4 milimoles)
de sulfato de cobre(II). Se carga monóxido de carbono en el
autoclave a 1600 psig (112 kg/cm²) y el autoclave se calien-
5 ta a 100°C con agitación. Se establece un caudal de monóxido
de carbono de 4,35 litros/minuto y se inicia un caudal de
aire de 1,38 litros/minuto. Se mantiene una temperatura cons-
tante (+ 1°C) con agua corriente y la reacción se lleva a
cabo durante 130 minutos y después se interrumpe enfriando a
la temperatura ambiente con agua corriente. Se interrumpen los
10 pasos de gas y el autoclave se evacúa y se analiza el CO₂
efluente. El producto de reacción filtrado, analizado por
cgl, contiene 0,59 moles de oxalato de dimetilo, metanol que
no ha reaccionado y ciclooctanona junto con cantidades traza
de carbonato de dimetilo.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de ésteres
oxálicos que consiste en hacer reaccionar, en condiciones
20 sustancialmente anhidras, un alcoxícicloalqueno de fórmula



25 donde R es un grupo alquilo o aralquilo, R' es hidrógeno o
un grupo alquilo lineal o ramificado y x es un número entero
de 3 a 6, con monóxido de carbono, un alcohol monohídrico
alifático, alicíclico o aralquílico de fórmula ROH, donde
R es un grupo alquilo o aralquilo sustituido o no sustituido,
y oxígeno, a una presión comprendida aproximadamente entre 500
30 y 3000 psig (35 y 211 kg/cm² manométricos) y a una temperatu-

30
P.S.
V

1 ra comprendida entre 50 y 200°C aproximadamente, en presen-
cia de una cantidad efectiva de un catalizador seleccionado
entre el grupo formado por sales de paladio, platino, rodio,
5 cadmio, cobalto, cinc y cobre o mezclas de las mismas, y una
cantidad catalítica de:

a) una amina alifática, cicloalifática, aromática o
heterocíclica o amoniaco,

b) una sal oxidante de cobre(II) o hierro(III) y

c) una sal de amonio o de amonio sustituido y
10 recuperar el éster oxálico deseado.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la sal catalítica está seleccionada entre el grupo forma-
do por haluros, oxalatos, sulfatos y acetatos de paladio,
platino, rodio, cadmio, cobalto y cinc y haluros de cobre.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2,
donde el catalizador está seleccionado entre sulfato de pala-
dio, cloruro de paladio, yoduro de paladio, yoduro de cobre,
cloruro de cobalto y yoduro de cinc.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, don-
de el catalizador es yoduro de paladio o sulfato de paladio.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, don-
de el catalizador es yoduro de cobre.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la amina se emplea a concentraciones comprendidas entre
0,1 y 5 % en peso.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde
la amina es trietilamina.

30 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el alcoxicicloalqueno está seleccionado entre el grupo formado
por 1-metoxiciclohexeno, 1-metoxi-4-metilciclohexeno, 1-meto-

1 xi-4-butilciclohexeno y 1-metoxicicloocteno.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el alcoxicicloalqueno es 1-metoxiciclohexeno.

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el alcohol está seleccionado entre el grupo formado por alcohol metílico y alcohol etílico.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde el alcohol es alcohol metílico.

10 12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la sal oxidante es oxalato, sulfato, acetato o trifluoroacetato de cobre(II) o de hierro(III).

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde la sal oxidante es sulfato de cobre(II).

15 14. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde la sal oxidante es sulfato de hierro(III).

15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la sal amónica es sulfato de trietilamonio.

16. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la sal amónica es hidrógeno-sulfato de trietilamonio.

20 17. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la sal de amonio o de amonio sustituido se forma in situ por adición de un ácido a la mezcla de reacción que contiene un exceso de amina.

25 18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, donde dicho ácido es ácido sulfúrico.

30 19. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad cocatalítica de un ligando orgánico monodentado o polidentado o un complejo de coordinación del catalizador metálico, seleccionado entre el grupo formado por fosfinas, arsinas, estibi-

1 nas y yoduros sustituidos con alquilo, arilo y halogeno.

20. Un procedimiento segun la Reivindicacion 19, donde el ligando o complejo de coordinacion es trifenilfosfina.

5 21. Un procedimiento segun la Reivindicacion 19, donde el ligando o complejo de coordinacion es yoduro de litio.

10 22. Un procedimiento segun la Reivindicacion 1, donde la presion esta comprendida aproximadamente entre 900 y 2200 psig (63 y 154 kg/cm² manometricos) y la temperatura esta comprendida entre 100 y 135°C aproximadamente.

15 23. Un procedimiento segun la Reivindicacion 22, donde el alcoxicicloalqueno es 1-metoxiciclohexeno, el catalizador es yoduro de paladio, la amina es trietilamina, el oxidante es sulfato de cobre(II), la sal de amonio es sulfato de trietilamonio y el alcohol es alcohol metilico.

20 24. Un procedimiento segun la Reivindicacion 23, donde se agrega a la mezcla de reaccion una cantidad catalitica de yoduro de litio.

25 25. Un procedimiento segun la Reivindicacion 1, donde se emplea aire como fuente de oxigeno para la reaccion.

26. Un procedimiento segun la Reivindicacion 1, donde el catalizador es un catalizador con soporte.

25 26. Se reivindica por ultimo como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invencion que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES OXALICOS.

30



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 12 Septiembre 1977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

