

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A 1
	(12) FECHA DE PRESENTACION	
	465.310	
	21-12-77	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 OCT. 1978

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
752.652	20-12-76	EE.UU.
836.931	27-9-77	" "

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25B	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PERFECCIONAMIENTO EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION ELECTROQUIMICA DE UN COMPUESTO AROMATICO ALCOXI-SUSTITUIDO"

(71) SOLICITANTE (S)

UOP INC. Case 1776

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Mark Alan Halter

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.791)

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se ha demostrado en la técnica anterior que los isómeros de posición deseados tales como el isómero orto pueden obtenerse por adición de compuestos donadores de electrones π , tales como compuestos aromáticos polinucleares tales como naftaleno y antraceno a una mezcla de reacción. Análogamente, en la técnica anterior se ha descrito también que cuando se somete anisol a un procedimiento de acetoxilación la relación de orto a para aproximadamente 2:1 a conversiones bajas comprendidas entre 5% y 10%, y aumenta hasta aproximadamente 4:1 para una conversión del anisol de 25%. Los sistemas usuales de la técnica anterior que se emplearon en la acetoxilación de compuestos aromáticos utilizaban condiciones de no emulsión. Este tipo de reacción requería un voltaje de operación relativamente alto, comprendido dentro de la gama de aproximadamente 20 voltios, con el fin de obtener una densidad de corriente razonable. Por esta razón los productos deseados se obtenían con un elevado coste de energía eléctrica por kilogramo de producto.

En muchos casos, se ha encontrado que el isómero de posición deseado comprende el isómero para y por ello se ha descubierto que efectuando la oxidación electroquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi en presencia de ácido propiónico y una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo del mismo y también en presencia de un agente de transferencia de fase, es posible obtener el isómero para en una cantidad mayor que la del isómero orto, efectuándose la reacción en el sistema de tal manera que la selectividad para los productos deseados se aumenta mien-

1 tras que la oxidación del carboxilato se hace menor.

MEMORIA DESCRIPTIVA

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la oxidación electroquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para obtener rendimientos mejorados del isómero de posición deseado durante la oxidación electroquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi con una pérdida correspondientemente menor de la especie química de ataque.

15 Ciertos compuestos químicos, y especialmente aquellos que contienen dos sustituyentes en una posición para uno con respecto al otro, comprenden productos de reacción deseados que son útiles en el campo de los productos químicos. Por ejemplo, el hidroxianisol puede sintetizarse electroquímicamente a partir del anisol. La reacción se lleva a cabo en una célula electroquímica de tal modo que el producto deseado se obtiene en el ánodo, implicando dicha reacción la oxidación anódica del anisol en presencia de un nucleófilo tal como iones acetato que conducen a acetoxilación en las posiciones orto y para. El isómero para de la reacción constituye un compuesto intermedio valioso, dado que el producto acetoxilado en el que el sustituyente acetoxi está en una posición para es un compuesto intermedio para la producción de p-hidroxianisol, siendo este compuesto el precursor del terc.butilhidroxianisol, el cual es un antioxidante útil para evitar la oxidación de grasas y aceites comestibles.

Además de ser mezclado con estas grasas y aceites, se utili-

1 za también en el empaquetado de alimentos, conteniendo este
compuesto las envolturas de los alimentos. Adicionalmente,
5 otros isómeros de posición tales como el isómero orto consti-
tuyen también compuestos comercializables de importancia
en el campo de los productos químicos.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la oxidación electroquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi.

10 Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un método para obtener rendimientos mejorados de los isómeros de posición deseados que resultan de la oxidación electroquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi.

15 En un aspecto, una realización de esta invención reside en un procedimiento para la oxidación electroquímica de un compuesto aromático sustituido con alcoxi, la mejora que comprende efectuar dicha oxidación electroquímica en una célula electroquímica en presencia de ácido propiónico,
20 una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo del mismo y un agente de transferencia de fase que comprende una sal basada en tetraalcohilamonio o tetraalcohilfosfonio simétrica o asimétrica que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono en la cadena, y recuperar el compuesto
25 aromático propioniloxilado sustituido con acetoxi resultante.

Una realización específica de esta invención reside en un procedimiento para la oxidación electroquímica de un compuesto aromático sustituido con alcoxi que comprende tratar anisol con ácido propiónico y propionato de sodio
30 en presencia de hidróxido de tetraprepilamonio en una célula

1 la electroquímica utilizando condiciones de energía eléctrica
ca que incluyen un voltaje comprendido dentro del intervalo
que va desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20 voltios
y una densidad de corriente comprendida en el intervalo de
5 aproximadamente 20 a aproximadamente 200 miliamperios por
centímetro cuadrado (mA/cm^2) a la temperatura ambiente y a
la presión atmosférica, y recuperar el p-propioniloxianisol
resultante.

Otros objetos y realizaciones se encontrarán en
10 la descripción detallada adicional siguiente de la presente
invención.

Como se ha indicado anteriormente, la presente in-
vención se refiere a un procedimiento para la oxidación elec-
troquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi
por el cual se obtiene un isómero de posición deseado, y
15 particularmente el isómero para, de un compuesto disustitui-
do. La oxidación electroquímica se efectúa por tratamiento
de un compuesto aromático sustituido con alcoxi del tipo
que se indica más adelante en esta memoria de modo más deta-
20 llado con ácido propiónico y con una sal de metal alcalino
o de metal alcalinotérreo del mismo en presencia de un agen-
te de transferencia de fase en una célula electroquímica.
Por utilización de una tal combinación de sales tales como
la sal del ácido, agua, disolvente orgánico y agente de
25 transferencia de fase, es posible proporcionar un medio de
emulsión en el que puede efectuarse la oxidación electroquí-
mica del compuesto aromático.

Por utilización de ácido propiónico como el nu-
cleófilo de ataque durante la oxidación anódica del compues-
30 to aromático sustituido con alcoxi en condiciones de emul-

1 sión, es posible efectuar la reacción en condiciones más fa-
vorables que las que pueden encontrarse cuando se utilizan
otros ácidos como nucleófilo de ataque. Por ejemplo, por
utilización de ácido propiónico, es posible aumentar nota-
5 blemente el porcentaje de la intensidad de corriente que se
utiliza en la oxidación deseada del compuesto aromático sus-
tituido con alcoxi, aumentar la selectividad para los pro-
ductos deseados, así como reprimir la oxidación del nucleó-
filo de ataque. Esto último es importante, dado que en el
10 caso de que se ataque y oxide menos ácido propiónico, tanto
mayor proporción del mismo puede recuperarse y recircularse
para su uso ulterior en la reacción. La disminución en la
oxidación Kolbe constituye un adelanto esencial hacia la
utilización comercial del procedimiento, dado que hará posi-
15 ble que éste se efectúe de un modo más económico. Si bien
el uso de otros ácidos como nucleófilo de ataque puede dar
como resultado la oxidación de un mayor porcentaje del isó-
mero para deseado sobre el isómero orto, esta ventaja puede
anularse o invalidarse por el consumo del nucleófilo de ata-
20 que, requiriendo así el uso de una cantidad mayor del ácido
durante la reacción, con un aumento consiguiente en el cos-
te del producto deseado.

Ejemplos de compuestos aromáticos sustituidos con
alcoxi (conocidos también como éteres alcohilaromáticos)
25 que sufrirán la oxidación electroquímica, incluirán éter
metil-fenílico (anisol), éter etil-fenílico (fenetol), éter
propil-fenílico (propoxibenceno), éter isopropil-fenílico
(isopropoxibenceno), éter n-butil-fenílico, éter sec.butil-
-fenílico, éter terc.butil-fenílico, éter n-amil-fenílico,
30 éter isoamil-fenílico, los éteres isómeros hexil-, heptil-,
14018

1 octil-, nonil-, decil-, etc., -fenílicos, etc.

Los compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi
arriba mencionados se tratan con ácido propiónico y, adicio-
nalmente, con una sal de metal alcalino o de metal alcalino-
5 térreo del mismo tal como propionato de sodio, propionato de
potasio, propionato de litio, propionato de cesio, propiona-
to de magnesio, propionato de calcio, propionato de estron-
cio, etc. La sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo
puede añadirse separadamente o, si se desea, las sales alcali-
10 nas pueden formarse in situ por adición de un compuesto al-
calino tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio,
hidróxido de litio, hidróxido de calcio, hidróxido de magne-
sio, etc., al medio de reacción, convirtiendo de este modo
una porción del ácido que está presente en la sal del mismo.

15 Además de la presencia del ácido propiónico y de
la correspondiente sal de metal alcalino o de metal alcali-
notérreo del mismo, la reacción se efectúa también en pre-
sencia de un agente de transferencia de fase. En la realiza-
ción preferida de la invención, estos agentes de transferen-
20 cia de fase comprenderán sales basadas en tetraalcoholnitró-
geno o en tetraalcoholfósforo, simétricas o asimétricas, en
las cuales los radicales alcoholo contienen de 1 a 20 áto-
mos de carbono en la cadena. Algunos ejemplos específicos
de estos agentes de transferencia de fase incluirán hidróxi-
25 do de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidró-
xido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutylamonio,
hidróxido de tetrapentilamonio, hidróxido de tetrahexilamo-
nio, hidróxido de tetranonilamonio, hidróxido de tetradecil-
amonio, hidróxido de tetradódecilamonio, hidróxido de butil-
30 trimetilamonio, hidróxido de hexiltrimetilamonio, hidróxido

1 de heptiltrimetilamonio, hidróxido de deciltrimetilamonio,
hidróxido de dodeciltrimetilamonio, hidróxido de hexadecil-
trimetilamonio, hidróxido de eicosiltrimetilamonio, hidróxi-
do de dietildimetilamonio, hidróxido de dipropildimetilamo-
5 nio, hidróxido de dibutildimetilamonio, hidróxido de dihe-
xildimetilamonio, hidróxido de didecildimetilamonio, hidró-
xido de tributilmetilamonio, hidróxido de triheptilmetilamo-
nio, hidróxido de trinonilmetilamonio, hidróxido de triunde-
cilmetilamonio, hidróxido de tripentadecilmetilamonio, hidró-
10 xido de dibutildietilamonio, hidróxido de dioctildietilamo-
nio, las sales de sulfato, nitrato, cloruro y bromuro corres-
pondientes, etc; hidróxido de tetrametilfosfonio, hidróxido
de tetrapropilfosfonio, hidróxido de tetrapentilfosfonio,
hidróxido de tetranonilfosfonio, hidróxido de tetradodecil-
15 fosfonio, hidróxido de hexiltrimetilfosfonio, hidróxido de
deciltrimetilfosfonio, hidróxido de hexadeciltrimetilfosfo-
nio, hidróxido de dietildimetilfosfonio, hidróxido de dibu-
tildimetilfosfonio, hidróxido de didecildimetilfosfonio, hi-
dróxido de triheptilmetilfosfonio, hidróxido de triundecil-
20 metilfosfonio, hidróxido de dibutildietilfosfonio, etc., las
sales correspondientes de sulfato, nitrato, cloruro y bromu-
ro, etc. Debe entenderse que los agentes de transferencia
de fase antes mencionados son sólo representativos de los
tipos de agentes que pueden emplearse y que la presente in-
25 vención no se limita necesariamente a ellos.

Además de la utilización de estos diversos agentes
de transferencia de fase es también posible, variando la
longitud de cadena del agente de transferencia de fase que
se emplea en la reacción, variar la relación de sustituyen-
tes orto a para, estando influenciada la selectividad de los

1 Isómeros producidos por el número de átomos de carbono en
los grupos alcohol. Por ejemplo, por la utilización de com-
puestos de alcohol que sean de naturaleza relativamente cor-
ta tales como hidróxido de tetraetilamonio, es posible obte-
5 ner una mayor relación de isómeros para a orto de la que pue-
de obtenerse cuando se utilizan compuestos tetraalcoholados
en los que el radical alcohol es de naturaleza relativamen-
te larga, tales como hidróxido de tricaprilmetilamonio.

10 La célula electroquímica en la que se efectúa la
oxidación electroquímica del compuesto aromático sustituido
con alcoxi puede ser de cualquiera de las variedades que son
bien conocidas en la técnica. Los electrodos que se emplean
pueden estar formados por cualquier material conductor, com-
15 prendiendo los electrodos preferidos en el procedimiento de
esta invención un ánodo de platino y un cátodo de acero ino-
xidable, aunque se considera también que pueden emplearse
asimismo otros materiales tales como grafito. La oxidación
electroquímica se efectúa utilizando una energía eléctrica
que incluye un voltaje comprendido dentro del intervalo que
20 va desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20 voltios y
una densidad de corriente comprendida dentro del intervalo
de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 mA/cm². Utili-
zando una emulsión acuosa que incluirá el agente de transfe-
rencia de fase antes mencionado, ácido propiónico, y sal al-
25 calina del mismo, así como un disolvente orgánico tal como
diclorometano, éter dietílico, acetonitrilo, etc., será po-
sible utilizar un voltaje y una densidad de corriente meno-
res, reduciéndose así el coste de la energía eléctrica que
se requerirá para efectuar la oxidación electroquímica.

30 Los componentes de la mezcla de reacción antes ci-

1 tados estarán presentes generalmente en cantidades que van
desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,2 moles de
compuesto aromático sustituido con alcoxi, aproximadamente
0,01 a aproximadamente 0,08 moles de propionato, aproximada
5 mente 0,02 a aproximadamente 0,4 moles de ácido propiónico
y aproximadamente 0,015 moles de agente de transferencia de
fase por 100 cm³ de agua.

El procedimiento de esta invención puede efectuarse de cualquier manera adecuada y puede incluir tanto una
10 operación de tipo discontinuo como una operación continua.
Cuando se emplea una operación de tipo discontinuo, una emul
sión que incluirá el compuesto aromático sustituido con al
coxi tal como anisol, el ácido propiónico, la sal de metal
alcalino o alcalinotérreo del mismo, agua, el disolvente or
15 gánico y el agente de transferencia de fase se carga a un
matraz que está provisto de un agitador en cabeza, condensa
dor de reflujo y tubo de purga con nitrógeno. Adicionalmen
te, el matraz está provisto también de un tubo de salida
por el fondo. La solución se agita después y se transfiere
20 desde el matraz a la célula electroquímica en una operación
de recirculación con pasos múltiples en la que el compuesto
aromático sustituido con alcoxi se somete a una reacción
electroquímica durante un período de tiempo predeterminado
que puede variar desde aproximadamente 0,5 hasta aproximada
25 mente 10 horas o más de duración, estando comprendida la
energía eléctrica cargada a la célula dentro del intervalo
indicado anteriormente en esta memoria. Una vez completado
el tiempo de permanencia deseado, la mezcla se retira de la
célula y se somete a medios de separación convencionales
30 que pueden incluir decantación, lavado, secado, destilación

1 fraccionada, etc., con lo que el producto deseado se separa
de los materiales de partida que no han reaccionado, los
agentes de transferencia de fase, el agua, el disolvente or
gánico, etc., y se recupera.

5 Se considera también dentro del alcance de esta
invención que la oxidación electroquímica del compuesto aro
mático sustituido con alcoxi puede efectuarse también con
forme a una modalidad de operación continua. Cuando se uti
liza un tal tipo de operación, los componentes antes mencio
10 nados de la mezcla de reacción, a saber, el compuesto aromá
tico sustituido con alcoxi, el ácido propiónico, la sal de
metal alcalino o alcalinotérreo del mismo, el agua, el agen
te de transferencia de fase y el disolvente orgánico se car
gan también continuamente a una célula electroquímica que
15 se mantiene en las condiciones de operación apropiadas de
temperatura y presión, incluyendo dichas condiciones prefe
ridas temperatura ambiente y presión atmosférica. Después
de circular a través de la célula y de ser sometido a una
carga eléctrica durante un período de tiempo predeterminado,
20 el efluente se retira continuamente y se somete a medios de
separación convencionales por los cuales se recupera el pro
ducto deseado.

25 Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar el
procedimiento de esta invención en el cual se prepara y se
recupera un isómero de posición preferido, a saber, el isó
mero para, de un compuesto aromático sustituido con alcoxi
que se ha sometido a oxidación electroquímica. Sin embargo,
debe entenderse que estos ejemplos se dan meramente para
propositos de ilustración y que la presente invención no se
30 limita necesariamente a ellos.

1 EJEMPLO I

5 En este ejemplo, una mezcla constituida por 5,4
gramos (0,05 moles) de anisol, 8,0 gramos (0,20 moles) de
hidróxido de sodio, 22,2 gramos (0,30 moles) de ácido pro-
piónico junto con 70 gramos de agua, 100 ml de cloruro de
metileno y 30,2 gramos de una solución al 10% de hidróxido
de tetrapropilamonio, se mezcló en un matraz provisto de
10 agitador en cabeza, condensador de reflujo y tubo de purga
con nitrógeno. Adicionalmente, el matraz tenía también un
tubo de salida por el fondo, provisto de llave. La solución,
después de ser agitada, se transfirió desde el matraz a una
célula electroquímica que estaba provista de paredes de te-
flón, un ánodo de platino y un cátodo de acero inoxidable.
15 La energía eléctrica que se utilizó estaba constituida por
un voltaje aplicado E de 4,3 voltios junto con aproximada-
mente 0,5 amperios mientras que se mantenía la densidad de
corriente en un nivel de aproximadamente 25 mA/cm^2 , siendo
la distancia entre los electrodos 2,5 mm. La solución se pa-
20 só a través de la célula y del condensador y se hizo volver
a la célula mediante el empleo de una bomba. La reacción se
efectuó durante un período de tiempo de aproximadamente 2
horas. Se encontró que se había alcanzado una conversión de
33,2% con una selectividad de 51,3% para los propioniloxi-
25 anisoles, siendo la relación de isómero orto a para 46:54.
Adicionalmente, se encontró también una eficiencia de corrien-
te de 85,4% para la conversión del anisol y una eficiencia
de corriente de 43,8% para la producción de propionato.

30

01038

EJEMPLO II

De una manera similar a la indicada en el Ejemplo I, una mezcla que comprendía 10,8 gramos (0,10 moles) de anisol, 16,0 gramos (0,40 moles) de hidróxido de sodio, 44,4 gramos (0,60 moles) de ácido propiónico junto con 70 gramos de agua, 100 ml de cloruro de metileno y 30,2 gramos de una solución de hidróxido de tetrápropilamonio se mezcló y se trató en una célula de circulación. La reacción de oxidación electroquímica se efectuó durante un período de aproximadamente 4 horas a la temperatura y presión del ambiente utilizando un voltaje aplicado E de aproximadamente 4 voltios mientras que se mantenía la densidad de corriente a aproximadamente 25 mA/cm^2 . Se encontró que se había alcanzado una conversión de 34,3% con una selectividad de 69,5% para los propioanisoles. Adicionalmente, se alcanzó una eficiencia en corriente de 88,6% para la conversión del anisol y una eficiencia en corriente de 61,6% para los propionatos de anisilo. Adicionalmente, se encontró que la relación de isómeros orto a para era 45:55.

EJEMPLO III

Para ilustrar la diferencia en eficiencias en corriente y conversiones cuando se utiliza ácido propiónico en comparación con un ácido más voluminoso, se llevó a cabo otro ejemplo en el cual se mezclaron 5,4 gramos (0,05 moles) de anisol, 8,0 gramos (0,20 moles) de hidróxido de sodio, y 30,6 gramos (0,30 moles) de ácido piválico junto con 70 gramos de agua, 133,5 gramos de cloruro de metileno y 30,2 gra-

1 mos (0,015 moles) de una solución al 10% de hidróxido de tetrapropilamonio, y se trataron de un modo semejante al indicado en los ejemplos anteriores. La reacción se efectuó durante un período de aproximadamente 5 horas a la temperatura y presión del ambiente, utilizando un voltaje aplicado E de aproximadamente 5 voltios y una intensidad de corriente de 0,43 amperios mientras que se mantenía una densidad de corriente de aproximadamente 25 mA/cm². Una vez acabada la reacción, se encontró que se había alcanzado una conversión de 40,72% con una selectividad de 41,7% para los anisoles sustituidos, siendo la relación de isómero orto a para 36 : 64. Adicionalmente, la eficiencia en corriente era sólo 52% basada en la conversión de anisol, en contraste con la eficiencia en corriente de 85,4% encontrada en el Ejemplo I y con la eficiencia en corriente de 88,6% encontrada en el Ejemplo II. Adicionalmente, se encontró también que se había atacado un porcentaje grande del ácido pivalico, que es relativamente costoso, en contraste con el ácido propiónico, en cuyo caso se recuperó el 96% de dicho ácido propiónico.

20 Es claramente evidente, por consiguiente, sobre la base de una comparación de los ejemplos anteriores, que por la utilización de ácido propiónico como el nucleófilo de ataque en una oxidación electroquímica de compuestos aromáticos sustituidos con alcoxi tales como anisol, es posible obtener una mayor selectividad y una mayor eficiencia en corriente de la que es posible alcanzar cuando se emplea un ácido más voluminoso.

EJEMPLO IV

En este ejemplo, una mezcla que comprendía 216,0

1 gramos (2,0 moles) de anisol, 320 gramos (8,0 moles) de hi-
dróxido de sodio, 902 gramos (12,2 moles) de ácido propióni-
co, 1000 gramos de agua, 1333 gramos de cloruro de metileno
5 y 80 gramos de una solución al 43,4% de cloruro de dodecil-
trimetilamonio se cargó en un depósito y se hizo circular a
través de un circuito de bombeo durante 5 minutos mientras
que simultáneamente se exponía a una corriente uniforme de
nitrógeno gaseoso. La célula electroquímica que se empleó
para esta reacción estaba provista de un ánodo de grafito y
10 un cátodo de platino. La energía eléctrica que se empleó pa-
ra la reacción de oxidación electroquímica estaba constitui-
da por un voltaje aplicado E comprendido entre 4,0 y 4,2
voltios junto con aproximadamente 10 amperios, mientras que
se mantenía la densidad de corriente a un nivel de aproxima-
15 damente 100 mA/cm^2 . Se dejó que transcurriese la reacción
durante un período de aproximadamente 6 horas. Al comienzo
de la reacción se interrumpió la corriente de nitrógeno y
se evidenció un flujo continuo de gas mediante el uso de un
tubo de borboteo. Al final del período de seis horas, la so-
20 lución se bombeó a un matraz de 4 litros, a continuación de
lo cual se lavó el sistema con 1 litro de cloruro de metile-
no y 1 ml de agua. Los lavados se recogieron y se retuvie-
ron mientras que la mezcla de reacción original se puso en
un embudo de separación y la capa orgánica se separó de la
25 capa acuosa. Se separó después la mezcla de lavado y se re-
tuvo la capa orgánica. La capa acuosa se lavó dos veces con
4 ml de cloruro de metileno, a continuación de lo cual se
separó y se retuvo la capa orgánica. Las capas orgánicas se
reunieron luego y se separó por destilación el cloruro de
30 metileno utilizado como disolvente. La mezcla de reacción

1 que quedaba en el aparato de destilación después que se
hubo alcanzado una temperatura de 75°C, se sometió a análisis
5 cromatográfico en fase gas-líquido con patrón interno.
Se encontró que se había alcanzado una conversión media de
31,9%, con una selectividad de 88,4%. Adicionalmente, se
había alcanzado una eficiencia en corriente de 54,7% para
la conversión de anisol en propioniloxianisol con una rela-
ción de isómero orto a para de 44:56.

10 EJEMPLO V

Para ilustrar el uso de una variación en la ener-
gía eléctrica, 216 gramos de anisol, 323 gramos de hidróxi-
do de sodio, 860 gramos de ácido propiónico, junto con 1009
15 gramos de agua, 1000 ml de cloruro de metileno y 97 gramos
de una solución al 43,4% de cloruro de dodeciltrimetilamonio
se sometieron a una reacción electroquímica de naturaleza
similar a la indicada anteriormente en esta memoria en el
Ejemplo IV. La reacción se efectuó durante un período de 1,5
20 horas, utilizando una energía eléctrica que estaba consti-
tuida por un voltaje aplicado E comprendido entre 9 y 10
voltios junto con 40 amperios mientras que se mantenía la
densidad de corriente a un nivel de aproximadamente 100 mA/
cm². Después del tratamiento de la mezcla de reacción de
25 una manera similar, el análisis demostró que se había alcan-
zado una conversión de 26,4% de anisol en propioniloxianisol,
con una selectividad de 95,2%. Además, se encontró que se
había alcanzado una eficiencia en corriente de 47,2% para
la conversión del anisol, con una relación de isómero orto
a para de 50:50.

1

EJEMPLO VI

5

10

El tratamiento de anisol con ácido propiónico, hidróxido de sodio o de potasio, agua y otros agentes de transferencia de fase tales como sulfato de tetra-terc.butilamonio, cloruro de tetraetilfosfonio, sulfato de dietil-di-terc.butilfosfonio, etc., en una célula electroquímica utilizando ánodos de platino y cátodos de acero inoxidable o de grafito y utilizando energía eléctrica comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente en esta memoria, puede producir resultados similares en la conversión de anisol a propioniloxianisol.

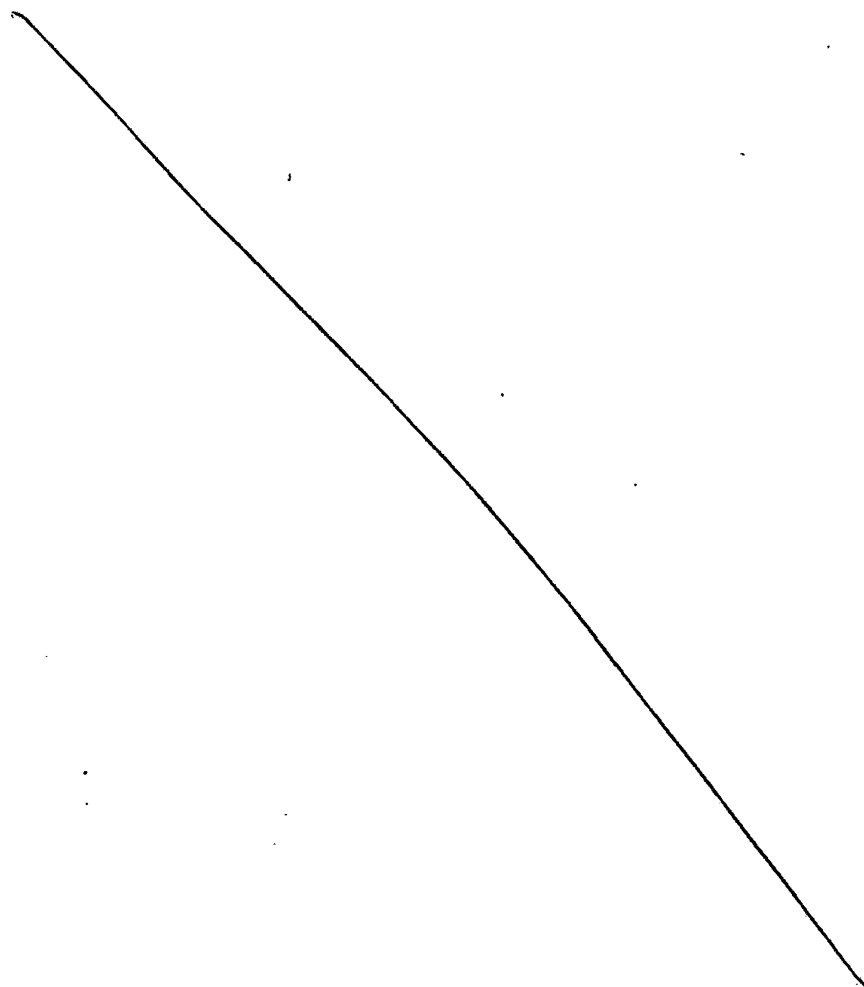
15

20

25

30

01038



1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª Un perfeccionamiento en un procedimiento para la oxidación electroquímica de un compuesto aromático alcoxi-sustituido que comprende efectuar dicha oxidación electroquímica en una célula electroquímica en presencia de ácido propiónico, una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo del mismo y un agente de transferencia de fase que comprende una sal basada en tetraalcoholnitrógeno o tetraalcoholfosfonio simétrica o asimétrica que contiene desde 1 a

15

aproximadamente 20 átomos de carbono en la cadena, y recuperar el compuesto aromático sustituido con alcoxi acetoxilado resultante.

20

2ª.- Perfeccionamiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha oxidación electroquímica se efectúa utilizando energía eléctrica que incluye un voltaje comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20 voltios y una densidad de corriente comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 miliamperios por centímetro cuadrado.

25

3ª.- Perfeccionamiento según la reivindicación 1ª, que se efectúa a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica.

30

14018

4ª.- Perfeccionamiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho agente de transferencia es una sal de tetraalcoholamonio.

pen

1 5ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
1ª, en el que dicho agente de transferencia es una sal de
tetraalcohilfosfonio.

5 6ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
4ª, en el que dicha sal es hidróxido de tetrapropilamonio.

7ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
4ª, en el que dicha sal es cloruro de dodeciltrimetilamonio.

8ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
4ª, en el que dicha sal es sulfato de tetra-terc.butilamonio.

10 9ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
5ª, en el que dicha sal es cloruro de tetraetilfosfonio.

10ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
5ª, en el que dicha sal es sulfato de dietildi-terc.butilfos-
fonio.

15 11ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
1ª, en el que dicha sal de metal alcalino es propionato de
sodio.

20 12ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
1ª, en el que dicha sal de metal alcalino es propionato de
potasio.

13ª.- Un perfeccionamiento según la reivindicación
1ª, en el que dicho compuesto aromático sustituido con al-
coxi es anisol y dicho compuesto sustituido con alcoxi ace-
toxilado es propioniloxianisol.

25 14ª.- Un perfeccionamiento en un procedimiento
para la oxidación electroquímica de un compuesto aromático
alcoxi-sustituido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y para los fines que se han especificado.

1

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

Madrid, 21.ENE.1978

P. A.

5

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



10

15

20

25

14018

LBG.

