

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

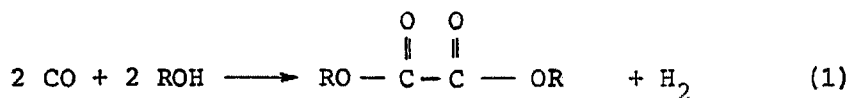


(10) ES (11) NUMERO 469431 (10) A I  
 (21) (22) FECHA DE PRESENTACION 7-4-1978  
 Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 22209 A/77 (32) FECHA 7-4-1977		(33) PAIS ITALIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DEL ACIDO OXALICO"		
(71) SOLICITANTE (S) SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILAN (Italia), Corso Venezia, 16		
(72) INVENTOR (ES) Ugo ROMANO, Franco RIVETTI		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido oxálico, a partir de óxido de carbono y alcoholes, en presencia de un catalizador constituido por un complejo del paladio y de un cocatalizador constituido por una sustancia con propiedades ácidas, según la reacción indicada en la ecuación (1):

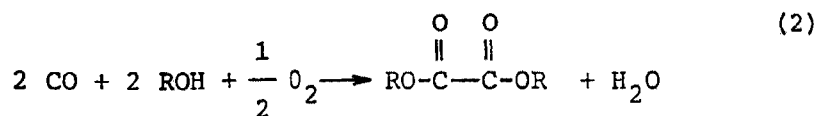


donde R representa un grupo alquílico, arílico, alquilarílico, arilalquílico o cicloalquílico.

Los ésteres del ácido oxálico se obtienen a partir del ácido libre según los convencionales procedimientos de esterificación, y encuentran un vasto empleo como reactivos sintéticos en la química orgánica, particularmente en el campo de las reacciones de condensación.

La reducción de dichos ésteres según procedimientos conocidos da lugar a la formación de ésteres del ácido glicólico o a glicol etilénico.

Recientemente, algunas patentes (norteamericana Nº 3.393.136; alemana Nº 2.213.435; alemana Nº 2.514.685; alemana Nº 2.601.139; japonesa Nº 29.428/76; japonesa Nº 157.311/75) han reivindicado la preparación de dichos ésteres a partir de óxido de carbono, alcoholes y oxígeno, en presencia de adecuados catalizadores, con formación de agua, según la ecuación (2):



También se ha reivindicado la preparación de los susodichos ésteres según la reacción (1) por medio de un proceso electrolítico con liberación de hidrógeno en el cátodo (Patente norteamericana N<sup>o</sup> 3.393.136).

5. Ahora se ha descubierto inesperadamente, y ello constituye objeto de la presente invención, que la preparación de los susodichos ésteres puede llevarse a cabo según la ecuación (1), es decir sin el empleo de oxígeno y sin formación de agua, ni mediante el empleo de proceso electrolítico alguno, solamente haciendo uso de un adecuado sistema catalítico.

Un tal sistema catalítico está constituido:

a) por un complejo del paladio cerovalente o bivalente.

15 El complejo puede ser introducido como tal en el sistema de reacción, o bien puede ser generado "in situ" por medio de una adecuada combinación de una sal de paladio y de un ligando.

A título de ejemplo pueden mencionarse como complejos del paladio:

20 1) los complejos del paladio bivalente de fórmula  $LL'PdXX'$  ó  $L''PdXX'$ , donde L y L' son ligandos neutros monodentados, tales como las aminas terciarias, las fosfinas y las arsinas alifáticas y aromáticas, L'' representa un ligando neutro quelante, tal como una amina, fósфина o arsina quelante, la fenantrolina o el dipiridilo o sus derivados sustituidos, X y X' representan ligandos aniónicos, tales como halogenuros, sulfatos, nitratos, carboxilatos, alcoxicarbonilos, etc.

2) los complejos del paladio cerovalente de fórmula  $Pd L'_n$ , donde n puede variar entre 2 y 4, y  $L'$  representa un ligando neutro, tal como una fosfina alifática o aromática o un isonitrilo; y los carbonilos del paladio cerovalente de fórmula  $Pd_x(CO)_y L'_z^{IV}$ , donde x = 103, y = 103, z = 304 y donde  $L'^{IV}$  es una fosfina terciaria.

Igualmente a título de ejemplo se mencionan, como posibles combinaciones de sales y ligandos aptos para generar especies catalíticamente activas, las combinaciones de sales del paladio bivalente, tales como el nitrato, el acetato y los otros carboxilatos, los halogenuros, el sulfato, etc., con las aminas y con las fosfinas terciarias alifáticas y aromáticas y con los otros ligandos neutros de común empleo.

b) por un cocatalizador constituido por una sustancia con propiedades ácidas.

Se mencionan, a título de ejemplo, de entre estas sustancias, las sales de las aminas, tales como los halogenhidratos, los fluoboratos, los percloratos; las sustancias orgánicas con carácter ácido, incluso débil, por efecto de protones ligados a heteroátomos (nitrógeno, oxígeno), por ejemplo los ácidos carboxílicos, los fenoles, las imidas y las sulfimidas, etc.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un diluyente inerte. Pueden emplearse como diluentes disolventes orgánicos tales como sulfóxidos y sulfonas (dimetilsulfóxido, tetrametilensulfona), ésteres

(metil acetato, etil acetato, etilenglicol diacetato),  
aromáticos (benceno, tolueno), poliéteres (glima,  
diglima), éteres cíclicos (tetrahidrofurano, dioxano),  
etc.

5 La reacción puede llevarse a cabo bajo presiones de  
óxido de carbono iguales o superiores a la presión  
atmosférica, preferiblemente entre 5 y 100 atmósferas, y a  
temperaturas comprendidas entre 30° y 300°C, preferible-  
mente entre 50° y 200°C.

10 A título ilustrativo, pero no limitativo, de la presen-  
te invención se describen a continuación algunos ejemplos.

#### EJEMPLO 1

En un autoclave de acero inoxidable se introducen 79 g  
de metanol, 1,50 g de Pd (OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 0,50 g de  
15 succinimida. Se limpia el autoclave con nitrógeno y se  
la somete a presión con óxido de carbono a la presión de  
50 kg/cm<sup>2</sup>. Se calienta durante 10 horas a 120°.

En la mezcla de reacción, analizada por glc, se detecta  
la presencia de dimetiloxalato (3,2 g) y dimetilcarbonato  
20 (0,6 g).

#### EJEMPLO 2

Se carga el autoclave con 79 g de metanol, 1,85 g de  
Pd(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 0,50 g de succinimida. Se calienta durante  
10 horas a 120° bajo una presión de óxido de carbono de  
25 50 kg/cm<sup>2</sup>.

El análisis de la mezcla de reacción indica la presen-  
cia de dimetiloxalato (2,9 g) y dimetilcarbonato (0,5 g).

EJEMPLO 3

Se carga el autoclave con 79 g de etanol, 1,85 g de Pd(CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 2,0 g de ácido fórmico. Se calienta durante 4 horas a 70° bajo una presión de óxido de carbono de 20 kg/cm<sup>2</sup>.

Se obtienen 1,3 g de dietiloxalato y 0,2 g de dietilcarbonato.

EJEMPLO 4

El autoclave es cargada con 79 g de metanol, 2,0 g de Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y 1,0 g de diisopropiletilamina bromhidrato. Se calienta durante 4 horas a 120° bajo una presión de óxido de carbono de 50 kg/cm<sup>2</sup>.

El análisis glc de la mezcla, después de la reacción, indica la formación de dimetiloxalato (1,7 g) y dimetilcarbonato (0,3 g).

EJEMPLO 5

Se cargan en un autoclave 79 g de metanol, 1,50 g de Pd(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y 0,70 g de ftalimida. Se calienta durante 4 horas a 150° bajo una presión de CO de 50 kg/cm<sup>2</sup>. Se obtienen 1,1 g de dimetiloxalato y 0,2 g de dimetilcarbonato.

EJEMPLO 6

Se cargan en un autoclave 79 g de etanol, 0,45 g de paladio acetato, 0,81 g de tributil fosfina y 2,50 g de ácido benzoico. Se calienta durante 4 horas a 100° bajo una presión de 50 kg/cm<sup>2</sup> de óxido de carbono. Se obtienen 1,5 g de dietiloxalato y 0,2 g de dietilcarbonato.

EJEMPLO 7

Se cargan en un autoclave 104 g de alcohol bencílico,

1,85 g de Pd (CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y 1,0 g de trietil amina bromhidrato. Se calienta a 120° durante 4 horas bajo una presión de 50 kg/cm<sup>2</sup> de óxido de carbono. Se obtienen 3,5 g de dibenciloxalato.

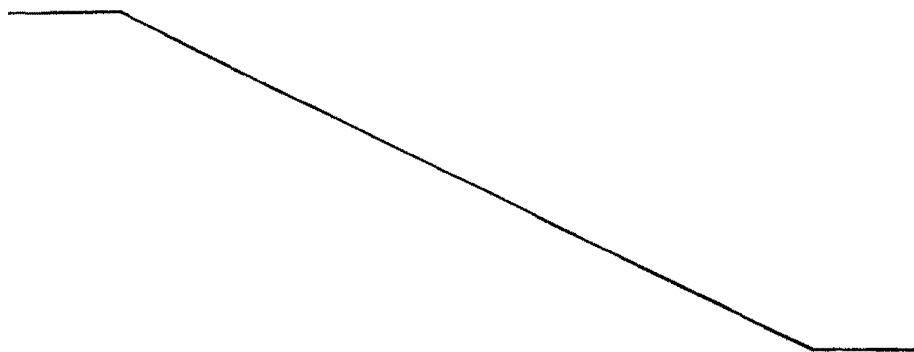
5 EJEMPLO 8

Se cargan en un autoclave 79 g de metanol y 1,85 g de Pd(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se calienta a 120° durante 10 horas bajo una presión de óxido de carbono de 50 kg/cm<sup>2</sup>. En la mezcla de reacción, analizada por glc, no se observa presencia alguna de dimetiloxalato ni de dimetilcarbonato.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle.

15 También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente No 22209 A/77, depositada en Italia en 7 de Abril de 1977, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente

20 de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de ésteres del ácido oxálico, a partir de óxido de carbono y alcoholes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador constituido por:

5

I) un complejo del paladio, seleccionado de entre:

a) los complejos del paladio bivalente de fórmula

$LL'PdXX'$  ó  $L''PdXX'$ , donde L y L' son ligandos neutros monodentados, L'' representa un ligando neutro quelante, X y X', iguales o diferentes entre sí, representan ligandos aniónicos;

10

b) los complejos del paladio cerovalente de fórmula

$PdL'_n$ , donde n puede variar entre 2 y 4, y L''' representa un ligando neutro;

15

c) los complejos del paladio cerovalente de fórmula

$Pd_x(CO)_yL_z^{IV}$ , donde  $x = 103$ ,  $y = 103$ ,  $z = 304$  y donde  $L^{IV}$  es una fosfina terciaria;

II) una sustancia con propiedades ácidas como cocatalizador.

20

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque en el complejo del paladio bivalente, L y L' se seleccionan de entre aminas terciarias, fosfinas y arsinas alifáticas y aromáticas, L'' se selecciona de entre las aminas, fosfinas o arsinas quelantes, fenantrolina o dipiridilo o sus derivados sustituidos, X y X' se seleccionan de entre halogenuros, sulfatos, nitratos, carboxilatos o alcóxicarbonilos.

25

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, carac-

terizado porque en los complejos del paladio cerovalente de fórmula  $\text{Pd L}'_n$ ,  $\text{L}'$  se selecciona de entre las fosfinas alifáticas y aromáticas o los isonitrilos.

5 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el cocatalizador se selecciona de entre los halogenhidratos, los fluoboratos, los percloratos de las aminas o de entre las sustancias orgánicas con carácter ácido, incluso débil, por efecto de protones ligados a heteroátomos.

10 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque como heteroátomos se eligen nitrógeno y oxígeno.

15 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado porque como sustancias orgánicas de carácter ácido se eligen ácidos carboxílicos, fenoles, imidas, sulfimidas.

20 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de disolventes orgánicos tales como sulfóxidos y sulfonas, ésteres, poliéteres, éteres cíclicos, aromáticos.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a presiones iguales o superiores a la presión atmosférica, preferiblemente entre 5 y 100 atmósferas.

25 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 30 y 300°C, preferiblemente entre 50 y 200°C.

10<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES  
DEL ACIDO OXALICO,  
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente  
memoria que consta de nueve hojas mecanografiadas por una  
5 sola cara.

BARCELONA, 7 de Abril de 1978.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO  
p. p. Fdo. J. M. Valentin-Fernández

