

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres alfa-naftólicos de ácidos carboxílicos.

5. En particular el presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres alfa-naftólicos de ácidos carboxílicos alifáticos mediante oxidación de naftaleno en presencia de compuestos de cobalto.

- Los ésteres alfa-naftólicos así obtenidos son compuestos interesantes que tienen un amplio campo de aplicaciones. En efecto, pueden emplearse útilmente, además de como útiles intermediarios para la síntesis de compuestos orgánicos en general, también en el campo de los colorantes y los perfumes, tal como, por ejemplo, el alfa-naftol obtenible de los ésteres mediante hidrólisis convencionales, y de los insecticidas, tal como el N-metilcarbamato de alfa-naftilo, etc.

- Debido a que estas utilizaciones tienen por objeto sustancialmente la preparación de los llamados "fine chemicals", es de particular importancia el grado de pureza del producto de partida o aún una condición discriminante para la aplicación industrial. En el caso del alfa-naftol, por ejemplo, es importante la ausencia del isómero beta-naftol o, por lo menos, la posibilidad de reducirlo hasta valores inapreciables. Por otra parte se conoce el que los dos isómeros alfa y beta-naftol son en la práctica de difícil separación de forma suficiente por medio de los métodos industriales usuales.

- Esto implica, por consiguiente, la necesidad de recurrir a síntesis complicadas y costosas para asegurar una razonable selectividad en el isómero alfa-naftol deseado.

Por ejemplo, el alfa-naftol puede prepararse mediante nitración de naftaleno bajo condiciones controladas, seguido de reducción del compuesto nitro a naftilamina; los isómeros alfa y beta se separan luego y por último se obtiene el alfa-naftol mediante hidrólisis ácida a elevada temperatura.

5. El alfa-naftol puede prepararse también mediante sulfonación de naftaleno con ácido sulfúrico al 98% bajo condiciones suaves a alrededor de 60°C, y mediante sucesiva hidrólisis alcalina bajo severas condiciones (370°C-410°C). Es obtenible además por oxidación de 1-tetralona con azufre o selenio a elevadas temperaturas, o mediante deshidrogenación heterogénea con Ni, Pd, Pt.

10. Es evidente que resulta de gran interés un método más simple y selectivo de obtener alfa-naftol.

15. Se conocen ya métodos de oxidar directamente compuestos aromáticos en presencia de compuesto de cobalto.

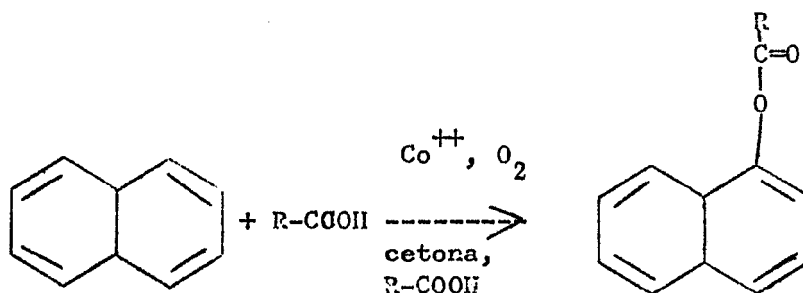
20. Por ejemplo se conoce como obtener ácidos aromáticos (ácido tereftálico) mediante oxidación en una etapa alquilbencenos (p-xileno) en presencia de acetato de cobalto II y de activadores cationicos. La oxidación se dirige selectivamente a las cadenas alquílicas sobre el núcleo aromático, mientras que el procedimiento es del tipo auto-catalítico.

25. Por último se ha descrito un procedimiento para la preparación de ésteres de alfa-naftol de ácidos carboxílicos alifáticos mediante reacción de naftaleno en presencia de ácidos carboxílicos alifáticos con sales orgánicas de cobalto III en ausencia de oxígeno gaseoso y en atmósfera inerte, bajo estrechas condiciones de concentración de iones de cobalto $\text{III:Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} \gg 1$,

30.

con rendimientos no totalmente satisfactorios con respecto a la sal de cobalto III.

- En la medida que conoce la peticionaria no se ha descrito hasta ahora ningún método relativo
5. a la preparación de ésteres de alfa-naftol de ácidos carboxílicos alifáticos, que incluya la introducción selectiva y directa de un grupo aciloxílico alifático en el núcleo naftalénico, utilizando sales de cobalto II y oxígeno.
10. Así pues, un objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento simple y económico para la preparación de ésteres de alfa-naftol de ácidos carboxílicos alifáticos, que esté exento de los inconvenientes del arte anterior descrito precedentemente.
15. Estos y todavía otros objetos, que a un técnico experto en el arte aparecerán más claramente a partir de la descripción que sigue, se obtienen, de conformidad con el presente invento, siguiendo un procedimiento para la preparación de ésteres alfa-naftólicos de
20. ácidos carboxílicos alifáticos, que se caracteriza porque se hace reaccionar naftaleno con un ácido carboxílico alifático en un medio constituido por un ácido carboxílico alifático en presencia de un sistema constituido por un compuesto salino de cobalto II, una cetona conteniendo
25. por lo menos un grupo metilénico o un grupo metínico en posición alfa con respecto al grupo carbonílico, y por oxígeno y/o un gas conteniendo oxígeno a una temperatura comprendida aproximadamente entre 70° y 110°C.
30. La reacción puede representarse esquemáticamente mediante la ecuación siguiente.



5.

en donde R es un alquilo con 10 átomos de carbono a lo sumo, y Co^{++} es un compuesto de Co elegido entre las sales de un anión orgánico o inorgánico, tal como, por ejemplo, los ácidos carboxílicos alifáticos, el cloruro, el sulfato, el acetilacetonato, etc.

10.

Más concretamente, el procedimiento consiste, por consiguiente, en hacer reaccionar naftaleno con un ácido carboxílico alifático en presencia de un compuesto de CoII en un medio constituido por un ácido carboxílico alifático R-COOH, en presencia de un sistema oxidante constituido por oxígeno y/o un gas conteniendo oxígeno y por una cetona.

15.

Este comportamiento del naftaleno en presencia de oxígeno molecular es de lo más sorprendente ya que un técnico debería razonablemente esperar, bajo las condiciones antes descritas, una importante, sino aún una predominante oxidación del naftaleno a compuestos secundarios (naftoquinona, ácido ftálico, etc.).

20.

De conformidad con este invento se utiliza, en calidad de gas oxidante, oxígeno y/o gases que lo contienen de preferencia aire. Se obtienen resultados ventajosos, por ejemplo, utilizando cantidades de oxígeno variable entre 60 y 600 litros(hora por mol de compuesto de cobalto II, o cantidades correspondientes de aire. El compuesto de cobalto II, de conformidad con este invento, es una sal de un anión inorgánico (cloruro, sulfato, etc.), de un anión orgánico

25.

30.

de ácidos carboxílicos R-COOH (acetato, propionato, etc.) o un enolato (acetilacetonato, etc.). De preferencia se utiliza la sal del mismo ácido alifático R-COOH utilizado como reactivo o sus mezclas, en donde R tiene el significado antes indicado.

5.

Se obtienen resultados ventajosos utilizando acetato, propionato, acetilacetonato, cloruro, sulfato cobaltosos anhidros y/o hidratados, etc.

10.

En el caso de utilizarse una sal inorgánica de Co II (cloruro, etc.), la reacción se promueve por la presencia de acetatos alcalinos o de agentes de tampón en general.

15.

El compuesto de cobalto II se utiliza en una relación molar inicial del compuesto de cobalto II frente a naftaleno comprendida aproximadamente entre 10:1 y 1:10, de preferencia la relación molar oscila entre alrededor de 2:1 y alrededor de 1:2.

20.

La concentración inicial del compuesto de cobalto II se ajusta, ventajosamente, hasta un valor inicial que varía de 0,2 a 0,5 moles de Co II por litro de masa reactivo.

25.

La temperatura de reacción está comprendida entre alrededor de 70° y 110°C, prefiriéndose valores entorno de 90°C.

La reacción se lleva a cabo en un medio constituido por un ácido carboxílico alifático de la fórmula R-COOH tal como se ha definido anteriormente, siendo de preferencia el mismo ácido el que constituye la sal de Cobalto II o sus mezclas.

30.

Usualmente se opera a la presión atmosférica.

La cetona que forma parte del sistema oxidante cetona/oxígeno está constituida por una cetona que

contine en su estructura por lo menos un grupo metilénico o metínico (>CH-) en posición alfa con respecto al grupo carbonílico, elegida entre las cetonas alifáticas, cicloalifáticas, alifático-aromáticas.

5. Las cetonas efectivas han demostrado ser la etilmetilcetona, dietilcetona, ciclohexanona, propiofenona, metilisopropilcetona.

10. Estas se introducen en una relación molar al compuesto de Co II comprendida entre alrededor de 4:1 y 8:1.

15. La reacción, después de un período de inducción variable, según una función de la temperatura, etc., de alrededor de 30 minutos a 1 hora, se inicia de forma moderadamente exotérmica y termina en alrededor de 2-6 horas.

Según una modalidad efectiva de este invento el procedimiento se lleva a cabo como sigue.

20. Se introduce la sal (acetato) de cobalto II, el naftaleno y el ácido carboxílico alifático (ácido acético), en las relaciones deseadas, en un reactor equipado con agitador, termómetro, refrigerador, sistemas de carga e introducción de gas. Sucesivamente se hace burbujear oxígeno bajo agitación, luego se calienta hasta alrededor de 90°C y se introduce la cetona (etilmetilcetona).

25. Después de un tiempo inicial de inducción (de 45 minutos a 1 hora), se inicia una reacción moderadamente exotérmica y se ajusta la temperatura a 90-93°C durante unas 4 horas en el total. Después de enfriarse hasta la

30. temperatura del ambiente se separa el naftol-éster (acetato) mediante extracción y se lava, etc., siguiendo métodos convencionales.

El procedimiento, debido a las condiciones

operativas suaves y simples, aparece como particularmente ventajoso.

- Otra ventaja consiste en la elevada selectividad y en la obtención exclusiva de un alfa-naftol con un grado de pureza tal que permite el empleo directo de éste sin purificaciones ulteriores del isómero beta-naftol.

El presente invento se describe con mayor detalle en los ejemplos que siguen, los cuales se ofrecen, no obstante, únicamente con fines ilustrativos.

- El ejemplo 14 se llevó a cabo en ausencia de cetonas en el sistema catalítico con fines comparativos.

EJEMPLO 1.

- En un reactor constituido por un matraz de 250 cc, equipado con agitador mecánico, termómetro, refrigerador, conducto de inmersión para el burbujeo de gas y un embudo de goteo, se adicionó durante 5 minutos 2 butanona (36 g; 0,5 moles) a una solución de $\text{Co}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14,94 g; 0,06 moles), naftaleno (10,24 g; 0,08 moles) en ácido acético glacial (150cc), mantenido a 90°C, bajo intensa agitación (1100 rpm) en corriente de oxígeno (10 l/h).

- Luego la mezcla reaccional se mantuvo a 90°C, bajo intensa agitación y en corriente de oxígeno durante un total de 4 horas. Durante las primeras dos horas el color de la solución viró del violeta al verde oscuro; esta etapa estuvo acompañada por una ligera exotermicidad de la reacción.

- Se enfrió la masa reaccional a la temperatura del ambiente, se vertió en agua y se extrajo con éter etílico. Se recogieron los extractos etéreos y se lavaron, primero con agua y luego con una solución saturada de

bicarbonato sódico, después de los cual se secaron.

Mediante análisis cromatográfico de gas del producto bruto de la reacción así obtenido fue posible determinar que el 19,6% del naftaleno alimentado se

5. convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno. Los análisis cromatográfico de gas y de resonancia magnética nuclear llevados a cabo sobre el producto bruto reaccional revelaron que estuvo ausente el beta-acetoxi-naftaleno.

10. Mediante hidrólisis del producto bruto de la reacción se obtuvieron 2,26 g de alfa-naftol ($15,7 \times 10^{-3}$ moles).

EJEMPLO 2.

15. Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando una cantidad reducida de naftaleno (5,12 g. 0,04 moles) durante un tiempo de reacción más breve (2 horas y 30 minutos).

20. El análisis cromatográfico de gas del producto bruto de reacción reveló: que se convirtió el 33,7% del naftaleno alimentado en alfa-acetoxi-naftaleno. Estuvo ausente el beta-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 3.

Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando una cantidad reducida de 2-butanona (18 g; 0,25 moles).

25. Mediante el análisis cromatográfico de gas (G.L.C.) del producto bruto de la reacción se apreció que el 18,5% del naftaleno alimentado se convirtió en el alfa-acetoxi-naftaleno. Estuvo ausente el beta-acetoxi-naftaleno.

30. EJEMPLO 4.

Se operó tal como se ha descrito en el

ejemplo 1, pero utilizando una cantidad reducida de 2-butanona (9g; 0,125 moles).

El análisis de G.L.C. del producto bruto de la reacción reveló que el 11% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno. Estuvo ausente el beta-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 5.

Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero a una temperatura superior (105°C) y con un tiempo de reacción más breve (3 horas).

El análisis de G.L.C. del producto bruto de la reacción reveló que el 10% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 6.

Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando un flujo de oxígeno superior (20 l/h).

Según el análisis de G.L.C. del producto bruto de la reacción resultó que el 21,3% del naftaleno alimentado se convirtió en el alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 7.

Se operó como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando un flujo inferior de oxígeno (5 litros/hora).

Según el análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción resultó que el 14,4% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 8.

Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 3-pentanona (42 g; 0,5 moles) en lugar de 2-butanona, y utilizando un tiempo de reacción más breve (3 horas y 30 minutos). El análisis del G.L.C.

del producto bruto de reacción reveló que el 29% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 9.

5. Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando feniletilcetona (67 g; 0,5 moles) en lugar de 2-butanona y utilizando un tiempo de reacción más prolongado (5 horas y 30 minutos).

Según el análisis de G.L.C. del producto bruto de la reacción resultó que el 14% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

10.

EJEMPLO 10.

15. Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando ciclohexanona (23,5 g; 0,24 moles) en lugar de 2-butanona, utilizando una temperatura inferior (70°C) y un tiempo de reacción más breve (3 horas).

El análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción reveló que el 3% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 11.

20. Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando $\text{Co}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{CCH}_3)_2$ (10,62 g; 0,06 moles) en lugar de $\text{Co}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y utilizando un tiempo de reacción más prolongado (4 horas y 30 minutos).

El análisis de G.L.C. del producto de reacción bruto demostró que el 23,5% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 12.

30. Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando ácido propiónico (150 cc) en

lugar de ácido acético.

El análisis de G.L.C. del producto bruto de la reacción reveló que el 2,2% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-naftil-propionato.

5. EJEMPLO 13.

Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 3-metil-2-butanona (43 g; 0,5 moles) en lugar de 2-butanona, y utilizando una temperatura inferior (70°C) y un tiempo de reacción más prolongado (9 horas y 30 minutos).

El análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción reveló que el 6,2% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 14 (prueba comparativa)

15. A título comparativo se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero en ausencia de cetonas y durante un tiempo de reacción más prolongado (8 horas).

El análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción reveló que menos del 1% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 15.

Se operó tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero utilizando aire en lugar de oxígeno y con un flujo superior (30 litros/hora).

25. Según el análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción se apreció que el 5,5% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 16.

30. Se operó como en el ejemplo 1, pero utilizando $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en lugar de $\text{Co}(\text{O} \underset{\text{O}}{\text{C}} \text{CH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción reveló que el 3,5% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

EJEMPLO 17.

5. Se operó como en el ejemplo 1, en presencia de acetato potásico (11,76 g; 0,12 moles).

El análisis de G.L.C. del producto bruto de reacción reveló que el 13% del naftaleno alimentado se convirtió en alfa-acetoxi-naftaleno.

10.

. - .

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

15. 1.- Un procedimiento para la preparación de ésteres alfa-naftólicos de ácidos carboxílicos alifáticos, mediante reacción de naftaleno con ácidos carboxílicos alifáticos, caracterizado porque se hace reaccionar naftaleno con un ácido carboxílico alifático en un medio constituido por un ácido carboxílico alifático y en presencia de un sistema constituido por un compuesto salino de cobalto II, por una cetona conteniendo en su estructura, por lo menos, un grupo metilénico o metínico en posición alfa con respecto al grupo carbonílico, y por oxígeno, a una temperatura comprendida entre 70° y 110°C.

20. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de cobalto II que participa en el proceso es una sal de un anión inorgánico o de un anión orgánico de un ácido carboxílico alifático R-COOH, en donde R es un alquilo con 10 átomos de carbono a lo sumo o es un enolato de cobalto.

30.

- 3.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el medio en que se verifica la reacción es un ácido carboxílico alifático R-COOH, en donde R es un alquilo con 10 átomos de carbono a lo sumo, y de preferencia es el mismo ácido de la sal de cobalto II.
5. 4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la realización del proceso se utiliza aire como una fuente de oxígeno.
10. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el citado compuesto de cobalto II que participa en el proceso se elige entre el acetato, propionato, cloruro, sulfato, acetilacetona anhidro o hidratado.
15. 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el citado compuesto de cobalto II se utiliza en una relación molar inicial con respecto al naftaleno comprendida, aproximadamente, entre 10:1 y 1:10, de preferencia en una relación comprendida, aproximadamente entre 2:1 a 1:2.
20. 7.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración inicial del citado compuesto de cobalto II está comprendida entre alrededor de 0,2 y 0,5 moles/litro.
25. 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura se mantiene a alrededor de 90°C.
30. 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el flujo de oxígeno y/o el flujo del gas que lo contiene está comprendido entre 60 y 600 litros/hora de O₂ por mol de

cobalto II.

5. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cetona que participa en el proceso contiene en su estructura un grupo metilénico o metínico en posición alfa con respecto al grupo carbonílico se elige entre las cetonas alifática, cicloalifática, alifático-aromática.

10. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la citada cetona se elige entre etilmetil-cetona, dietil-cetona, ciclohexanona, propiofenona, metilisopropilcetona.

15. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la citada cetona entra en el proceso en una relación molar con respecto al compuesto de cobalto inicial comprendida aproximadamente entre 4:1 y 8:1.

20. 13.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la citada sal inorgánica de Co II participa en el proceso asociada con agentes de tampón, de preferencia acetato sódico o potásico.

25. 14.- Un procedimiento para la preparación de ésteres naftólicos de ácidos carboxílicos alifáticos.

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

Madrid, a 28 MAR. 1979

P.a.

JAIME ISERN
P. P.

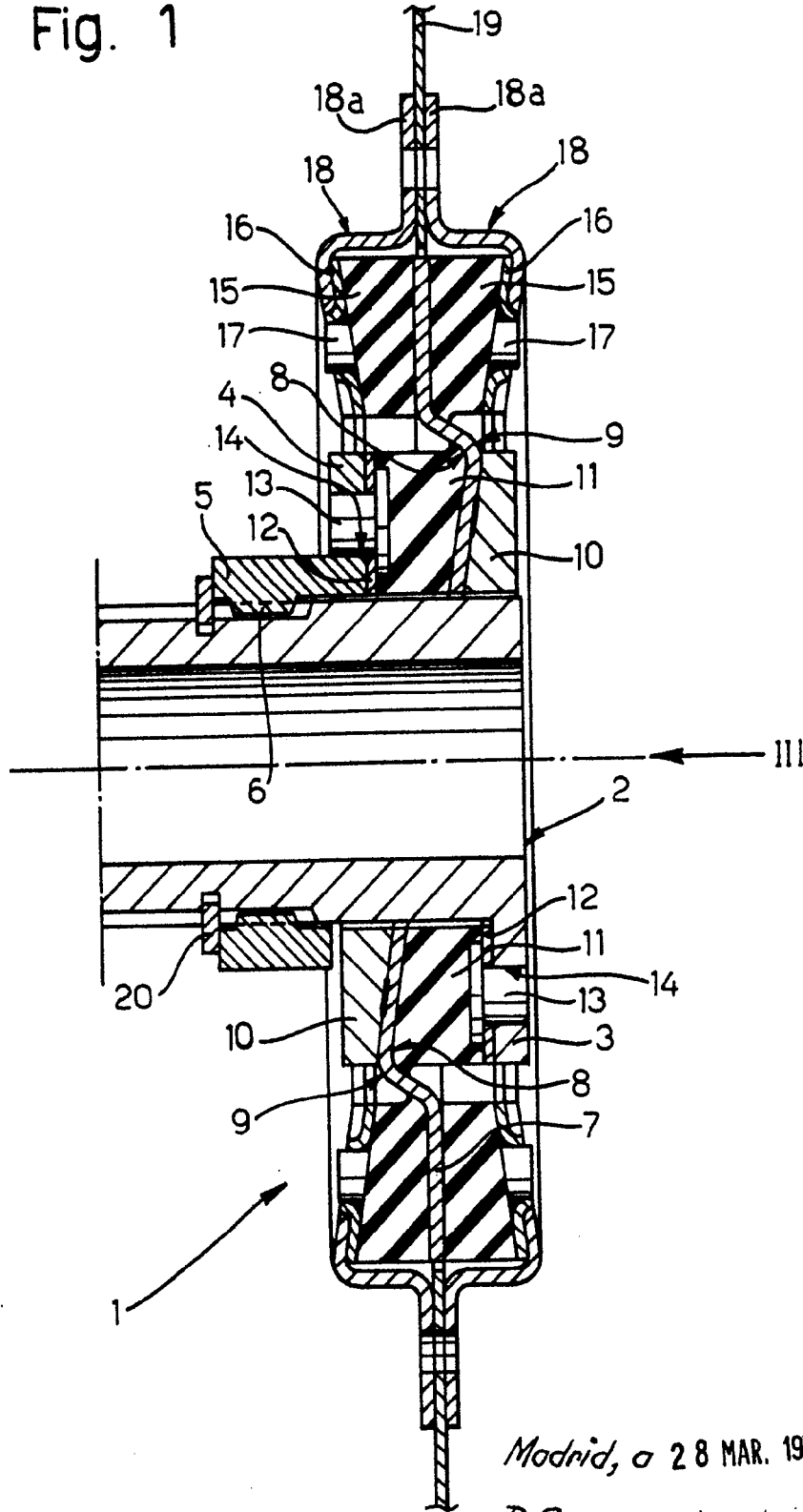
30.

rr.


Firmado: JESUS PICAZO

Case 3355

Fig. 1



Madrid, a 28 MAR. 1979

p.a. JESUS PICAZO

Firmado: JESUS PICAZO

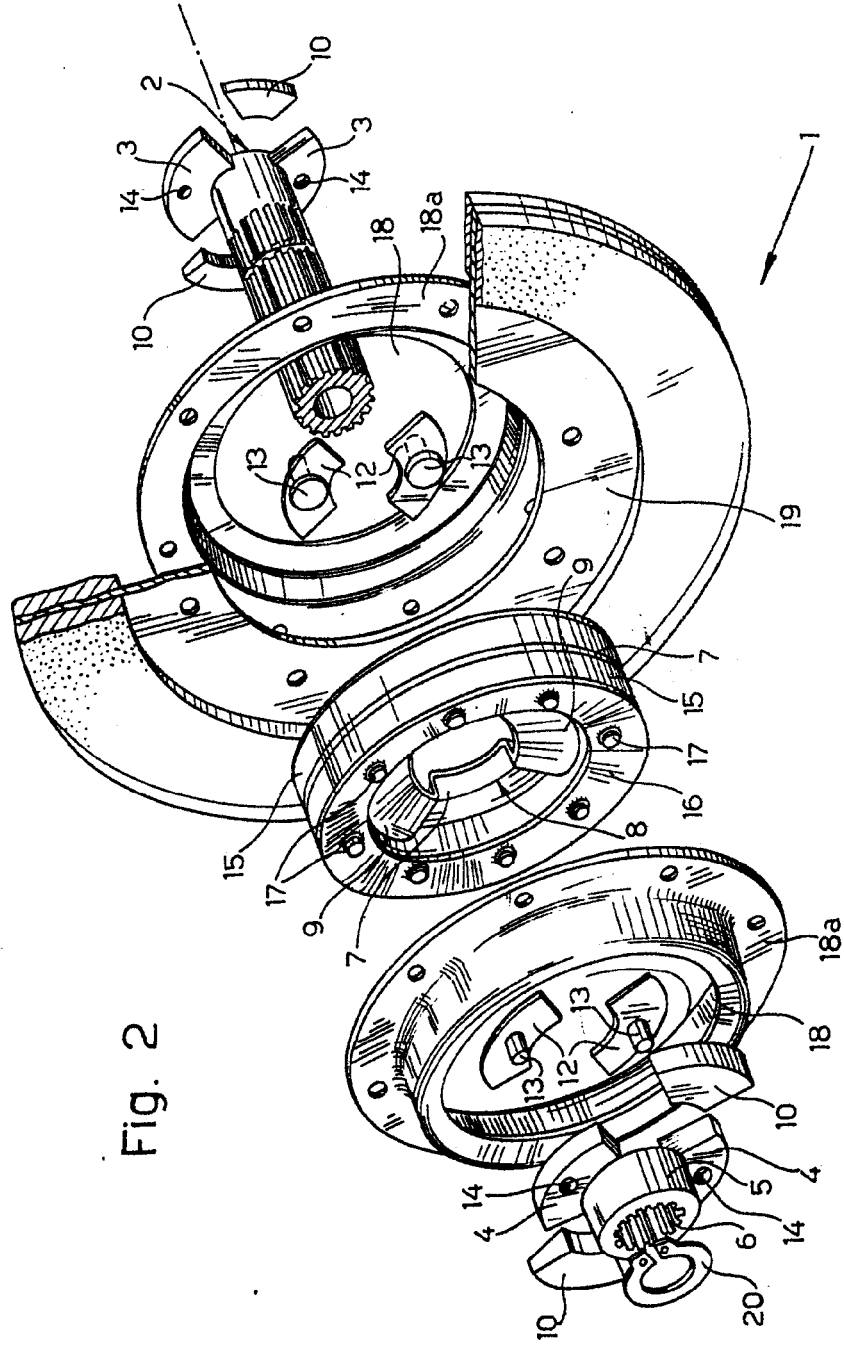


Fig. 2

Madrid, a 28 1979.

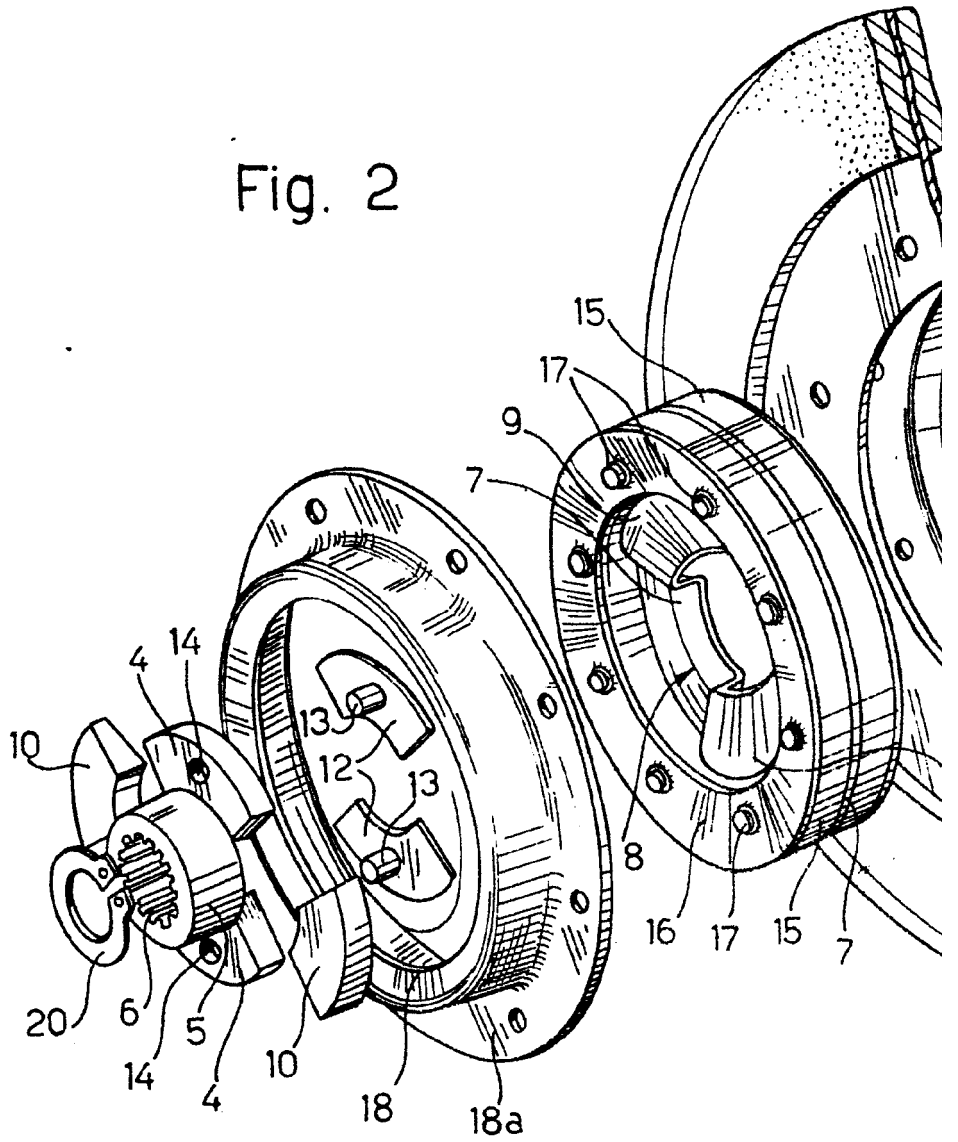
JAIME ISEKIN

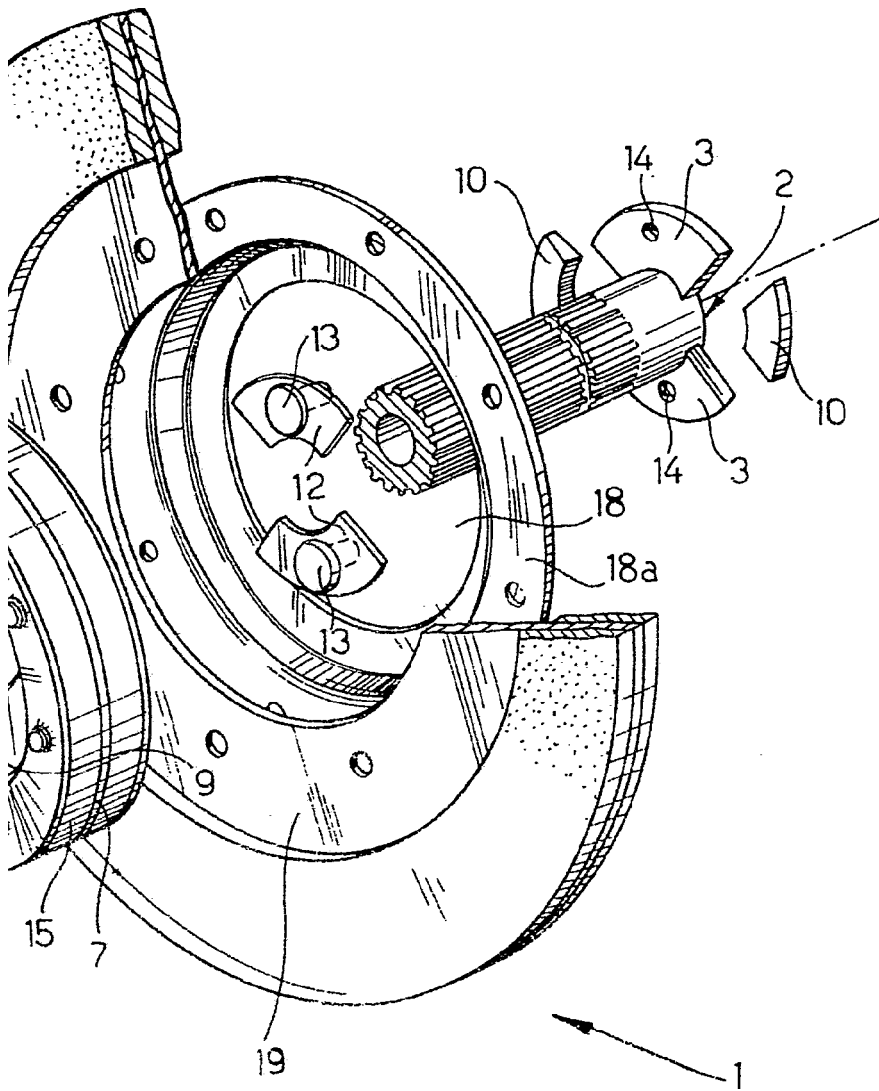
P.O. B.P. [Signature]

Firmado: JESUS PICAZO

USE 3355

Fig. 2





Madrid, a 28 1979.

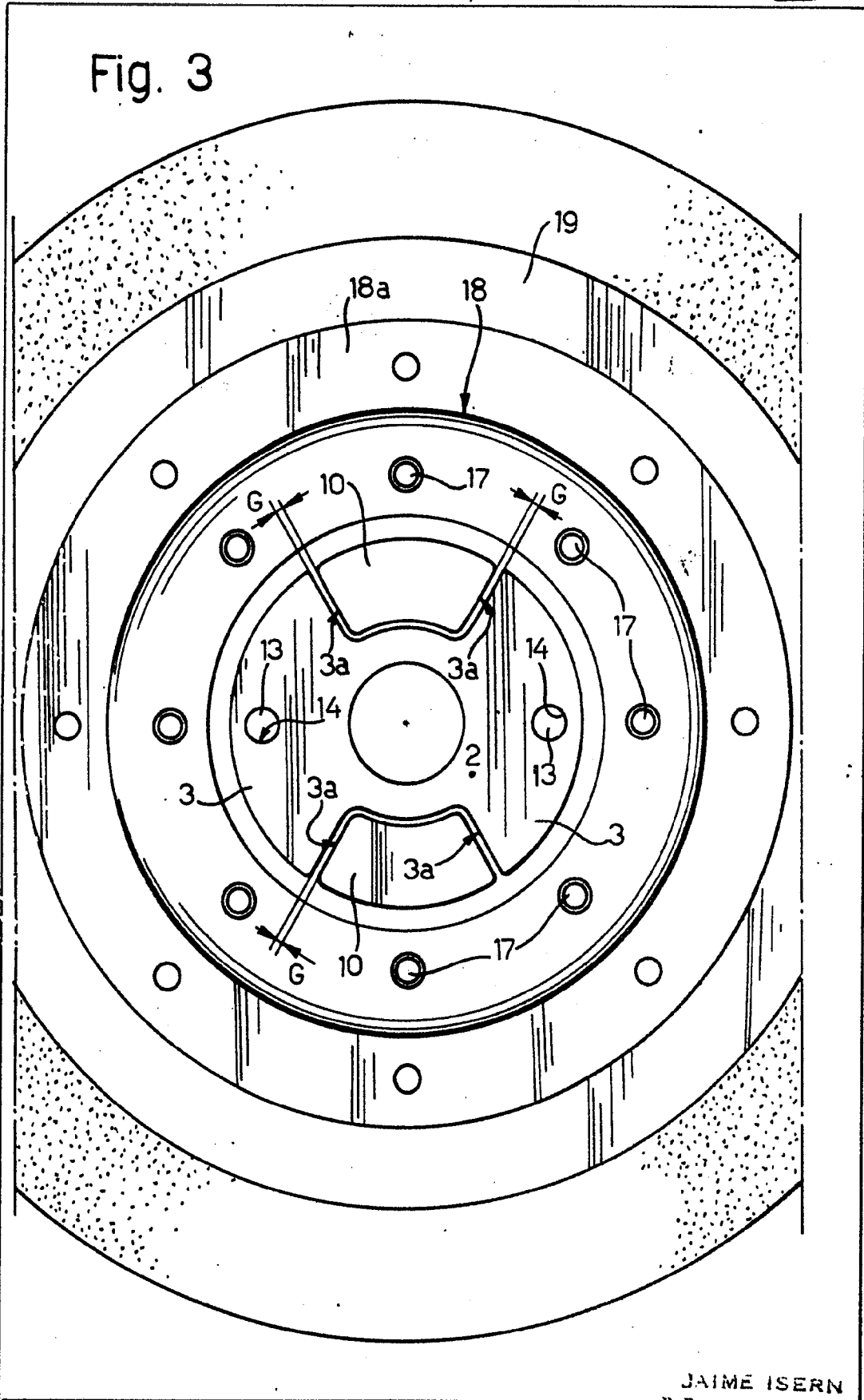
JAIME ISERN

P.O. P.D.

Firmado: JESUS PICAZO

case 3355

Fig. 3



JAIMÉ ISERN

Madrid, a 28 MAR 1979

p.a.