



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 272**

51 Int. Cl.:
C07C 45/51 (2006.01)
C07C 49/203 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05707037 .7**
96 Fecha de presentación : **27.01.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1711451**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

54 Título: **Proceso para la preparación de metilheptenona.**

30 Prioridad: **04.02.2004 EP 04002422**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2011

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Bonrath, Werner;**
Crevatin, Aljosa y
Aquino, Fabrice

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 364 272 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de metilheptenona

5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso para preparar 2-metil-2-hepten-6-ona, denominada también en lo sucesivo en la presente metilheptenona. Hay constancia de la preparación de metilheptenona por reacción de 2-metil-3-buten-2-ol con éter isopropenil metílico en presencia de catalizadores, p. ej., ácido fosfórico, remítase a DE 1 193 490, o fosfatos o fosfinatos orgánicos, remítase a DE 196 49 564.

10 Se ha descubierto que el hidrógeno-bis(oxalato)borato y, en particular, el hidrógeno-tris(oxalato)fosfato son especialmente adecuados para catalizar la reacción. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un proceso para preparar 2-metil-2-hepten-6-ona que comprende hacer reaccionar 2-metil-3-buten-2-ol con éter isopropenil metílico en presencia de hidrógeno-tris(oxalato)fosfato o hidrógeno-bis(oxalato)borato.

15 El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo a presión normal o a presión elevada. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a presión elevada, p. ej., a una presión de aproximadamente 10^5 a aproximadamente 20×10^5 Pascal (Pa), preferentemente de 5×10^5 a aproximadamente 15×10^5 Pa. Además, la reacción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo preferentemente en ausencia de disolvente. El catalizador se puede añadir en forma pura o solvatada, se prefiere la forma solvatada en acetona o metanol. La reacción se lleva a cabo convenientemente a temperatura elevada, p. ej., a una temperatura de entre aproximadamente 373 K y aproximadamente 450 K. La relación molar entre los reactivos es convenientemente de aproximadamente 1:1 a 1:3, preferentemente de 1:2 a 1:2.5, aunque se puede utilizar un exceso de uno de los reactivos, p. ej., un exceso del reactivo más barato, éter isopropenil metílico, y, si se desea, se puede reciclar después de aislar el producto de reacción deseado de la mezcla de reacción.

20 La reacción de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo en modo continuo o discontinuo, es decir, en dos o más tanques agitados colocados en serie o en reactores tubulares.

25 Los catalizadores, hidrógeno-tris(oxalato)fosfato o hidrógeno-bis(oxalato)borato, pueden estar presentes en la mezcla de reacción en una cantidad para obtener una relación sustrato/catalizador de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 100:1, preferentemente de aproximadamente 900:1 a aproximadamente 300:1, basada en 2-metil-3-buten-2-ol como sustrato. Se puede preparar hidrógeno-tris(oxalato)fosfato como se describe en EP 1 227 089. Se puede preparar hidrógeno-bis(oxalato)borato mediante el procedimiento descrito en EP 784 042.

La invención se ilustra además mediante el siguiente Ejemplo.

Ejemplo

30 La reacción se llevó a cabo utilizando un equipo, cuya parte principal era un reactor discontinuo de acero inoxidable (Medimex - High Pressure) con un volumen nominal de 1.0 litro, una temperatura operativa de hasta 493 K y una presión máxima de 20 bar. El reactor se equipó con un sistema de calentamiento (espirales calefactoras eléctricas localizadas en la camisa), un sistema de refrigeración (una mezcla de glicol-agua que fluía a través de la camisa del reactor), un control de temperatura para medir las temperaturas en el interior del reactor, en la camisa y de enfriamiento, y un agitador. El reactor se acopló con una bomba de vacío de laboratorio para eliminar el aire del reactor. El muestreo se realizó con un capilar de acero inoxidable y un tubo de acero inoxidable con forma espiral fino conectados al recipiente de muestreo. Los catalizadores se utilizaron como una solución a aproximadamente el 12 ó 5.5% p. en metanol o una solución al 6.5% p. en acetona (hidrógeno-bis(oxalato)borato), o una solución a aproximadamente el 12, 10 ó 8% p. en metanol o una solución al 6% p. en acetona (hidrógeno-tris(oxalato)fosfato).

40 Se mezclaron 195 g de MBE (2.22 mol), catalizador (remítase a la Tabla 1) y 342 g de IPM (4.6 mol = 2.1 eq.) y se introdujeron en el reactor. Se aplicó el vacío en el reactor brevemente con una bomba de vacío. La mezcla de reacción se calentó hasta 423 K agitando y manteniendo dicha temperatura. Se tomaron muestras en intervalos de tiempo adecuados a través de la válvula y el capilar de muestreo, y se neutralizaron directamente con acetato de sodio. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases (% NORM). Una vez enfriada la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se extrajo una muestra de la mezcla de reacción remanente (fase no gaseosa) y se analizó mediante cromatografía de gases (% NORM).

45 Los resultados se muestran en las siguientes Tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1

Catalizador (% mol) ¹	Solución de catalizador	T (K)	Tiempo de reacción (h)	Conversión de MBE (%)	Rendimiento de MH (%)
HOB (0.15)	5.5% metanol	423	21.7	25.0	23.9
HOB (0.10)	5.5% metanol	423	24	29.9	29.5
HOB (0.10)	6.5% acetona	423	24	48.0	23.3
HOB (0.05)	6.5% acetona	423	24	35.7	20.1
HOB (0.01)	6.5% acetona	423	24	16.6	14.4
HOP (0.15)	10.0% metanol	423	21.3	96.3	91.0
HOP (0.15)	11.7% metanol	423	24	97.7	92.5
HOP (0.15)	11.7% metanol	423	24	97.9	97.7 ³
HOP (0.15)	11.7% metanol	423	24	97.6	97.6 ⁴
HOP (0.12)	10.0% metanol	423	21.5	96.7	80.6
HOP (0.09)	10.0% metanol	423	17	81.5	80.8
HOP (0.23)	10.0% metanol	398	25	87.1	80.2
HOP (0.17)	10.0% metanol	398	22	77.5	77.3 ²
HOP (0.15)	6.1% acetona	423	24	94.9	56.4

Tabla 2

HOB (0.9)	11.6% metanol	423	24	50.3	43.2
HOB (0.3)	11.6% metanol	423	24	22.0	20.3 ⁴
HOB (0.3)	11.6% metanol	423	24	28.5	26.1 ³
HOB (0.3)	11.6% metanol	448	24	39.2	37.6
HOB (0.3)	5.5% metanol	423	24	29.8	28.0

5 Tabla 3

HOP (0.14)	6.1% acetona	423	24	98.6	98.6 ⁴
HOP (0.30)	11.7% metanol	423	8.5	94.0	90.1
HOP (0.30)	7.9% metanol	398	24	88.3	83.4
HOP (0.30)	11.7% metanol	423	24	99.0	81.1

HOB: hidrógeno-bis(oxalato)borato; HOP: hidrógeno-tris(oxalato)fosfato;

MH: metilheptenona; MBE: 2-metil-3-buten-2-ol; IPM: éter isopropenil metílico

¹ basado en MBE

10 ² relación IPM/MBE = 3.3/1 (en todos los demás casos 2.1/1), ³ relación IPM/MBE = 2.5/1, ⁴ relación IPM/MBE = 3.0/1

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar 2-metil-2-hepten-6-ona que comprende hacer reaccionar 2-metil-3-buten-2-ol con éter isopropenil metílico en presencia de hidrógeno-tris(oxolato)fosfato o hidrógeno-bis(oxolato)borato.
- 5 2. Un proceso como el de la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno-tris(oxolato)fosfato.
3. Un proceso como el de la reivindicación 1 ó 2, en el que la reacción se lleva a cabo a presión elevada.
4. Un proceso como el de la reivindicación 3, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión de 10^5 a 20×10^5 Pa.
- 10 5. Un proceso como el de la reivindicación 3, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión de 5×10^5 a aproximadamente 15×10^5 Pa.
6. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador está presente en una cantidad para proporcionar una relación sustrato/catalizador de aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 100:1, basada en 2-metil-3-buten-2-ol como sustrato.
- 15 7. Un proceso como el de las reivindicaciones 1 ó 4, en el que el catalizador está presente en una cantidad para proporcionar una relación sustrato/catalizador de aproximadamente 900:1 a aproximadamente 300:1, basada en 2-metil-3-buten-2-ol como sustrato.
8. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación entre 2-metil-3-buten-2-ol y éter isopropenil metílico es de 1:1 a 1:3.
- 20 9. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación entre 2-metil-3-buten-2-ol y éter isopropenil metílico es de 1:1 a 1:2.5.
10. Un proceso como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción se lleva a cabo en modo continuo.