

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 263**

51 Int. Cl.:
C07C 29/10 (2006.01)
B01J 29/035 (2006.01)
B01J 29/90 (2006.01)
B01J 38/00 (2006.01)
C07C 33/035 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05783582 .9**
96 Fecha de presentación: **09.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1790628**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Método para producir un compuesto diólico vicinal insaturado.**

30 Prioridad:
14.09.2004 JP 2004266446

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
(100.0%)
27-1, SHINKAWA 2-CHOME CHUO-KU
TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:
HAGIYA, KOJI

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 389 263 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

Método para producir un compuesto diólico vicinal insaturado.

5 **Campo técnico**

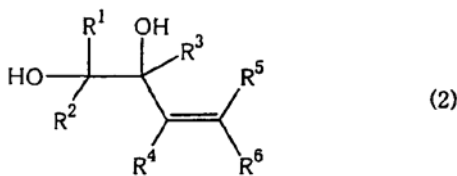
La presente invención se relaciona con un método para producir un compuesto diólico vicinal insaturado.

10 **Técnica anterior**

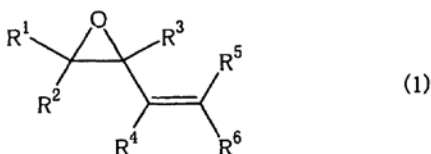
Los compuestos diólicos vicinales insaturados son importantes compuestos como materias primas de sustancias bioactivas, tales como productos farmacéuticos y agroquímicos, y monómeros para la producción de polímeros funcionales, según se describe en EE.UU. 5.336.815. Como métodos de producción del compuesto diólico vicinal insaturado, se describe un método consistente en la reacción de un compuesto epoxi insaturado con agua en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico en EE.UU. 5.250.743. Se describe un método consistente en la reacción de un compuesto epoxi insaturado con agua en presencia de una resina ácida en WO 91/15469. Se describe un método consistente en la reacción de un compuesto epoxi insaturado con agua en presencia de un catalizador de óxido de renio en DE 4.429.700. Se describe un método consistente en la reacción de un compuesto epoxi insaturado con agua en presencia de silicato de titanio o silicato de zirconio en DE 4.429.699.

20 **Descripción de la invención**

La presente invención proporciona un método para producir un compuesto diólico vicinal insaturado representado por la fórmula (2):



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C_1 - C_{20} que puede estar sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_1 - C_6 , un grupo alcocarbonilo C_2 - C_7 , un grupo arilo C_6 - C_{10} o un grupo carboxilo; o un grupo arilo C_6 - C_{10} que puede estar sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_1 - C_6 , un grupo arilo C_6 - C_{10} o un grupo carboxilo, que consiste en la reacción de un compuesto epoxi insaturado representado por la fórmula (1):



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son como se ha definido anteriormente, con agua en presencia de un silicato que contiene al menos un elemento seleccionado entre un elemento del grupo 5 y un elemento del grupo 6 de la tabla periódica, donde el silicato que contiene al menos un elemento seleccionado entre un elemento del grupo 5 y un elemento del grupo 6 de la tabla periódica es un silicato que contiene metal obtenido por reacción de un óxido metálico, que se obtiene por reacción de al menos un compuesto seleccionado entre un metal del grupo 5 de la tabla periódica, un metal del grupo 6 de la tabla periódica, un compuesto que contiene un elemento del grupo 5 de la tabla periódica y un compuesto que contiene un elemento del grupo 6 de la tabla periódica, con peróxido de hidrógeno, con un compuesto de silicio, en presencia de una plantilla orgánica, donde la plantilla orgánica es una alquilamina, una sal de amonio cuaternario o un surfactante no iónico.

45 **Mejor modo de realización de la presente invención**

En la presente invención, el silicato que contiene al menos un elemento seleccionado entre un elemento del grupo 5 y un elemento del grupo 6 de la tabla periódica (al que se hará aquí referencia en adelante simplemente como el silicato que contiene metal) no está particularmente limitado, en la medida en que sea un silicato que contenga el elemento del grupo 5 de la tabla periódica, el elemento del grupo 6 de la tabla periódica o ambos elementos de la misma.

Como ejemplos del elemento del grupo 5 de la tabla periódica, se incluyen vanadio, niobio, tantalio y similares. Como ejemplos del elemento del grupo 6 de la tabla periódica, se incluyen tungsteno, molibdeno, cromo y similares. Son preferidos el vanadio, el molibdeno y el tungsteno, y son más preferidos el vanadio y el molibdeno.

5 El silicato que contiene metal es producido por un método consistente en la reacción de un óxido metálico que contiene al menos un elemento seleccionado entre el elemento del grupo 5 y el elemento del grupo 6 de la tabla periódica con un compuesto de silicio en presencia de la plantilla orgánica, seguida de lavado o calcinación del sólido obtenido, según se describe en EP 1.473.275 A; Applied Catalysis A: General 179, 11 (1999), y J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2231 (1995). Se obtiene el óxido metálico por reacción de al menos un compuesto seleccionado entre un metal del grupo 5 de la tabla periódica, un metal del grupo 6 de la tabla periódica, un compuesto que contiene el elemento del grupo 5 de la tabla periódica y un compuesto que contiene el elemento del grupo 6 de la tabla periódica con peróxido de hidrógeno. Se ilustrará a continuación el método para producir el silicato que contiene metal producido utilizando el óxido metálico obtenido por reacción de al menos un compuesto seleccionado entre un metal del grupo 5 de la tabla periódica, un metal del grupo 6 de la tabla periódica, un compuesto que contiene el elemento del grupo 5 de la tabla periódica y un compuesto que contiene el elemento del grupo 6 de la tabla periódica (al que se hará aquí referencia en adelante simplemente como el metal o compuesto) con peróxido de hidrógeno.

15 Como ejemplos del metal del grupo 5 de la tabla periódica, se incluyen metal vanadio, metal niobio y metal tántalo. Como ejemplos del metal del grupo 6 de la tabla periódica, se incluyen metal tungsteno, metal molibdeno y metal cromo. Como ejemplos del compuesto que contiene el elemento del grupo 5 de la tabla periódica, se incluyen un compuesto de vanadio, tal como óxido de vanadio, vanadato de amonio, complejo de vanadio y carbonilo, sulfato de vanadio y complejo de sulfato de vanadio y etilendiamina; un compuesto de niobio, tal como óxido de niobio, cloruro de niobio y complejo de niobio y carbonilo; y un compuesto de tántalo, tal como óxido de tántalo y cloruro de tántalo. Como ejemplos del compuesto que contiene el elemento del grupo 6 de la tabla periódica, se incluyen un compuesto de tungsteno, tal como boruro de tungsteno, carburo de tungsteno, óxido de tungsteno, tungstato de amonio y complejo de tungsteno y carbonilo; un compuesto de molibdeno, tal como boruro de molibdeno, óxido de molibdeno, cloruro de molibdeno y complejo de molibdeno y carbonilo; y un compuesto de cromo, tal como óxido de cromo y cloruro de cromo.

Entre los metales o compuestos, son preferibles el metal tungsteno, el compuesto de tungsteno, el metal molibdeno, el compuesto de molibdeno, el metal vanadio y el compuesto de vanadio, y son más preferibles el metal molibdeno, el compuesto de molibdeno, el metal vanadio y el compuesto de vanadio.

Los metales o compuestos pueden ser utilizados solos, o se pueden usar dos o más de ellos. Entre los metales o compuestos, existen metales o compuestos que tienen hidratos, y se pueden usar los hidratos o se puede usar una forma anhidra para la presente invención.

35 Se obtiene el óxido metálico por reacción del metal o compuesto con peróxido de hidrógeno. Como peróxido de hidrógeno, se utiliza habitualmente una solución acuosa. Se puede usar una solución de peróxido de hidrógeno en un solvente orgánico, y se prefiere utilizar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno desde el punto de vista de una más fácil manipulación. La concentración de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa de peróxido de hidrógeno o en la solución de peróxido de hidrógeno en el solvente orgánico no está particularmente limitada, pero, por razones de eficacia de volumen y seguridad, la concentración práctica es del 1 al 60% en peso. Como solución acuosa de peróxido de hidrógeno, se utiliza normalmente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno comercial tal cual, o, si es necesario, se puede utilizar tras ajustar la concentración por dilución o concentración. Se puede preparar la solución de peróxido de hidrógeno en el solvente orgánico por extracción de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno con el solvente orgánico, o destilando la solución en presencia del solvente orgánico.

La cantidad de peróxido de hidrógeno que se ha de utilizar es normalmente de 3 moles o más, preferiblemente 5 moles o más, en relación a 1 mol del metal o compuesto, y el límite superior de la cantidad no está particularmente definido.

50 La reacción del metal o compuesto con peróxido de hidrógeno es normalmente llevada a cabo en una solución acuosa. Se puede llevar a cabo la reacción en un solvente orgánico, por ejemplo un solvente etéreo, tal como éter dietílico, metil terc-butyl éter y tetrahidrofurano; un solvente éster, tal como acetato de etilo; un solvente alcohólico, tal como metanol, etanol y terc-butanol; o un solvente nitrilo, tal como acetonitrilo y propionitrilo; o en una mezcla del solvente orgánico y agua.

La reacción del metal o compuesto con peróxido de hidrógeno es habitualmente llevada a cabo por contacto de ambos, y con objeto de mejorar la eficacia del contacto entre el metal o compuesto y el peróxido de hidrógeno, preferiblemente, la reacción es llevada a cabo con agitación para dispersar suficientemente el metal o compuesto en una solución para preparar el óxido metálico. La temperatura de la reacción es normalmente de -10 a 100°C.

60 Mediante la reacción del metal o compuesto con peróxido de hidrógeno en agua, en el solvente orgánico o en el solvente mixto de agua y el solvente orgánico, se disuelve todo o parte del metal o compuesto, mediante lo cual se puede preparar una solución o suspensión homogénea que contiene el óxido metálico. Se puede aislar el óxido metálico de la solución o suspensión homogénea, por ejemplo, por concentración o filtración, seguida de preparación de un silicato que contiene metal, y se puede usar la solución o suspensión homogénea tal cual para preparar el silicato que contiene metal.

Como compuesto de silicio, se utiliza habitualmente un tetraalcoxisilano, tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y tetraisopropoxisilano. Normalmente se utiliza el compuesto de silicio en una cantidad tal que los átomos de silicio representen 4 moles o más en relación a 1 mol del átomo de metal del óxido metálico antes mencionado, y su límite superior no está particularmente definido.

5 La plantilla orgánica es una alquilamina, una sal de amonio cuaternario o un surfactante no iónico, y son preferibles la alquilamina y la sal de amonio cuaternario.

10 Como ejemplos de la alquilamina, se incluyen una amina primaria donde un átomo de hidrógeno del amoníaco está substituido con un grupo alquilo de 8 a 20 átomos de carbono, tal como octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina y eicosilamina; una amina secundaria donde uno de los átomos de hidrógeno del grupo amino de la amina primaria antes mencionada está substituido con un grupo alquilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo; y una amina terciaria donde un átomo de hidrógeno del grupo amino de la amina secundaria antes mencionada está substituido con un grupo alquilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, y es preferible la amina primaria.

15 Como sal de amonio cuaternario, se ponen como ejemplo las que consisten en un ion amonio cuaternario donde cuatro átomos de hidrógeno del ion amonio (NH_4^+) están substituidos con los mismos o diferentes cuatro grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y un anión tal como un ion hidróxido, un ion cloruro y un ion bromuro. Como ejemplos específicos de las mismas, se incluyen una sal hidróxido de amonio cuaternario, tal como hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de trimetiloctilamonio; una sal cloruro de amonio cuaternario, tal como cloruro de tetraetilamonio, cloruro de tetrapropilamonio, cloruro de tetrabutilamonio y cloruro de trimetiloctilamonio; y una sal bromuro de amonio cuaternario, tal como bromuro de tetraetilamonio, bromuro de tetrapropilamonio, bromuro de tetrabutilamonio y bromuro de trimetiloctilamonio, y es preferible el hidróxido de amonio cuaternario.

20 Como ejemplo del surfactante no iónico, se incluye el polietilenglicol.

30 Se puede usar la plantilla orgánica tal cual y mezclándola con agua o un solvente hidrofílico descrito a continuación. La cantidad de la plantilla orgánica que se ha de utilizar es normalmente de 0,03 a 1 mol en relación a 1 mol del compuesto de silicio.

35 Normalmente se lleva a cabo la reacción del óxido metálico antes mencionado con el compuesto de silicio en presencia de la plantilla orgánica mezclando los tres componentes en presencia de un solvente. Como ejemplos del solvente, se incluyen agua o el solvente hidrofílico solos o una mezcla de los mismos, y son preferibles el agua y las mezclas de agua y del solvente hidrofílico. Como ejemplos del solvente hidrofílico, se incluyen un solvente alcohólico hidrofílico, tal como metanol, etanol e isopropanol; un solvente nitrilo hidrofílico, tal como acetonitrilo; y un solvente etérico hidrofílico, tal como dioxano, y resulta preferible el solvente alcohólico hidrofílico, y son más preferibles el metanol o el etanol. La cantidad del solvente que se ha de utilizar es normalmente de 1 a 1.000 partes en peso en relación a 1 parte en peso de la plantilla orgánica.

40 La temperatura de reacción es normalmente de 0 a 200°C.

45 Tras completarse la reacción, por ejemplo, se separa el producto de la reacción por filtración del líquido de la reacción y se puede producir el silicato que contiene metal lavando o calcinando el producto de reacción separado. En caso de lavado del producto de reacción separado, como ejemplos del solvente de lavado se incluyen un solvente alcohólico, tal como metanol y etanol, y agua. La cantidad del mismo que se ha de utilizar no está particularmente limitada. En caso de calcinación del producto de reacción separado, la temperatura de calcinación es normalmente de 300 a 700°C, preferiblemente de 500 a 600°C, y el tiempo de calcinación es normalmente de 0,5 a 20 horas. Se puede calcinar el producto de reacción separado tras el lavado.

50 El silicato que contiene metal así obtenido tiene normalmente poros cuyo diámetro medio de microporo es de 4 a 100 Å (calculado por el método BHJ en base al resultado medido por el método de adsorción de nitrógeno) y cuya área superficial específica es normalmente de 100 m²/g o más (calculada por el método de multipuntos BET ($p/p_0=0,1$) en base al resultado medido por el método de adsorción de nitrógeno).

55 A continuación, el método de producción del compuesto diólico vicinal insaturado representado por la fórmula (2) (al que se hará aquí referencia en adelante simplemente como el compuesto diólico vicinal insaturado (2)) por reacción del compuesto epoxi insaturado representado por la fórmula (1) (al que se hará aquí referencia en adelante simplemente como el compuesto epoxi insaturado (1)) con agua en presencia del silicato que contiene metal.

60 En la fórmula del compuesto epoxi insaturado (1), R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₂₀ que puede estar substituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alcocarbonilo C₂-C₇, un grupo arilo C₆-C₁₀ o un grupo carboxilo; o un grupo arilo C₆-C₁₀ que puede estar substituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo arilo C₆-C₁₀ o un grupo carboxilo.

Como ejemplos del átomo de halógeno, se incluyen un átomo de flúor, cloro y bromo. Como ejemplos del grupo alcoxi C₁-C₆, se incluyen un grupo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, terc-butoxi y n-hexiloxi.

5 En la presente invención, el número de carbonos del grupo alcoxycarbonilo significa el número de carbonos de todo el grupo alcoxycarbonilo que contiene carbono carbonilo. Como ejemplos del grupo alcoxycarbonilo C₂-C₇, se incluyen un grupo metoxycarbonilo, etoxycarbonilo e isopropoxycarbonilo.

Como ejemplos del grupo arilo C₆-C₁₀, se incluyen un grupo fenilo, 2-metilfenilo, 4-metilfenilo y naftilo.

10 Como ejemplos del grupo alquilo C₁-C₂₀ que puede estar substituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo alcoxycarbonilo C₂-C₇, un grupo arilo C₆-C₁₀ o un grupo carboxilo, se incluyen un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-decilo, ciclopropilo, 2,2-dimetilciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, mentilo, clorometilo, fluorometilo, trifluorometilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, metoxycarbonilmetilo y bencilo.

15 Como ejemplos del grupo arilo C₆-C₁₀ que puede estar substituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo arilo C₆-C₁₀ o un grupo carboxilo, se incluyen un grupo fenilo, naftilo, 2-metilfenilo, 4-clorofenilo, 4-metilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-fenoxifenilo y 4-carboxifenilo.

20 Como ejemplos del compuesto epoxi insaturado (1), se incluyen 1,2-epoxi-3-buteno, 1,2-epoxi-2-metil-3-buteno, 1,2-epoxi-1-fenil-3-buteno, 2,3-epoxi-2-metil-4-penteno, 2,3-epoxi-1-fenil-4-penteno, 2,3-epoxi-4-penteno, 2,3-epoxi-2,5-dimetil-4-hexeno y 2,3-epoxi-4-hexeno.

25 Entre el compuesto epoxi insaturado (1), se encuentran los que tienen un átomo de carbono asimétrico en la molécula y tienen un isómero óptico. Se pueden usar en la presente invención cada uno de los isómeros ópticos solo y una mezcla de los mismos.

30 Se puede producir el compuesto epoxi insaturado (1) según un método conocido, tal como un método para oxidar un compuesto diénico con oxígeno en presencia de un catalizador que contiene plata (v.g. EE.UU. 4.897.498 y EE.UU. 4.950.773).

35 La cantidad del silicato que contiene metal que se ha de utilizar es normalmente de 0,001 parte en peso o más por 1 parte en peso del compuesto epoxi insaturado (1). No existe ningún límite superior específico y es prácticamente de 5 partes en peso o menos por 1 parte en peso del compuesto epoxi insaturado (1) considerando un punto de vista económico.

40 La cantidad de agua que se ha de utilizar es normalmente de 1 mol o más en relación a 1 mol del compuesto epoxi insaturado (1). No existe ningún límite superior específico y se puede usar una cantidad de un gran exceso de la misma, por ejemplo 500 moles en relación a 1 mol del compuesto insaturado, también para servir como solvente.

45 La reacción del compuesto epoxi insaturado (1) y el agua es normalmente llevada a cabo en ausencia de solvente o en agua solvente, y la reacción puede ser llevada a cabo en presencia de un solvente orgánico. Como ejemplos del solvente orgánico, se incluyen un solvente etéreo, tal como éter dietílico, metil terc-butil éter y tetrahidrofurano; un solvente éster, tal como acetato de etilo; un solvente alcohólico terciario, tal como terc-butanol; y un solvente nitrilo, tal como acetonitrilo y propionitrilo. La cantidad del solvente orgánico que se ha de utilizar no está particularmente limitada, y es prácticamente de 100 partes en peso o menos por 1 parte en peso del compuesto epoxi insaturado (1) considerando la eficacia de volumen.

50 Normalmente se lleva a cabo la reacción del compuesto epoxi insaturado (1) y el agua mezclando el compuesto epoxi insaturado (1), agua y el silicato que contiene metal, y el orden de mezcla no está particularmente limitado.

55 La reacción es normalmente llevada a cabo en condiciones de presión ordinarias y puede ser realizada en condiciones de presión reducida o en condiciones presurizadas. La temperatura de reacción es normalmente de 0 a 100°C.

Se puede confirmar el progreso de la reacción por un medio analítico convencional, tal como cromatografía gaseosa, cromatografía líquida de alto rendimiento, cromatografía en capa fina, análisis del espectro de resonancia magnética nuclear y análisis del espectro de adsorción de infrarrojos.

60 Tras completarse la reacción, se puede aislar el compuesto diólico vicinal insaturado (2) filtrando el líquido de reacción para separar el silicato que contiene metal y concentrando o cristalizando el filtrado obtenido. Se puede aislar también el compuesto diólico vicinal insaturado (2), si es necesario, añadiendo agua y/o un solvente orgánico insoluble en agua al filtrado antes mencionado, seguido de extracción y concentración de la capa orgánica obtenida. Como ejemplos del solvente orgánico insoluble en agua, se incluyen un solvente hidrocarbonado halogenado, tal como diclorometano, cloroformo y clorobenceno; un solvente etéreo, tal como éter dietílico y metil terc-butil éter; y un solvente éster, tal como acetato de etilo, y la cantidad del mismo que se ha de utilizar no está particularmente

limitada.

Se puede purificar además el compuesto diólico vicinal insaturado (2) obtenido por medios de purificación convencionales, tales como destilación y cromatografía en columna.

5 Como ejemplos del compuesto diólico vicinal insaturado (2) así obtenido, se incluyen 3-buteno-1,2-diol, 2-metil-3-buteno-1,2-diol, 1-fenil-3-buteno-1,2-diol, 2-metil-4-penteno-2,3-diol, 1-fenil-4-penteno-2,3-diol, 4-penteno-2,3-diol, 2,5-dimetil-4-hexeno-2,3-diol y 4-hexeno-2,3-diol.

10 Cuando se usa un compuesto epoxi insaturado (1) ópticamente activo, se obtiene normalmente un compuesto diólico vicinal insaturado (2) ópticamente activo.

Se puede usar de nuevo el silicato que contiene metal separado del líquido de reacción en la reacción del compuesto epoxi insaturado (1) y agua.

15 Ejemplos

La presente invención será además ilustrada con detalle a continuación mediante Ejemplos. Se calculó el rendimiento a partir del resultado del método estándar interno de cromatografía gaseosa.

20 Se midieron cada uno del área superficial específica y el diámetro medio de microporo del silicato que contiene metal obtenido a 150°C bajo condiciones desgasificadas de $1,35 \times 10^{-5}$ Kg/cm² (equivalente a 0,013 kPa) mediante el método de adsorción de nitrógeno utilizando un Autosorb-6 fabricado por Quantachrome Instruments, y se calcularon su área superficial específica y su diámetro medio de microporo usando el método de multipuntos BET ($p/p_0=0,1$) y el método BHJ, respectivamente.

Ejemplo de referencia 1

30 Se añadieron a un matraz de 500 ml equipado con un agitador 5 g de un polvo de metal tungsteno y 25 g de agua con intercambio de iones y se ajustó la temperatura interna a 40°C. Se añadieron gota a gota 15 g de una solución acuosa al 60% en peso de peróxido de hidrógeno a lo largo de 30 minutos y se mantuvo luego la mezcla a la misma temperatura durante 1 hora, para obtener una solución que contenía óxido de tungsteno. Se añadieron a la solución que contenía óxido de tungsteno 75 g de agua con intercambio de iones y 80 g de etanol y se añadieron luego gota a gota 41,6 g de tetraetoxisilano a lo largo de 10 minutos. Se añadieron además gota a gota 20 g de una solución acuosa al 40% en peso de hidróxido de tetrabutilamonio a la misma temperatura a lo largo de 10 minutos. Se enfrió entonces la mezcla hasta una temperatura interna de 25°C y se continuó agitando a la misma temperatura, y precipitó un sólido en aproximadamente 30 minutos, para formar una suspensión. Después de agitar y mantener a la misma temperatura durante 24 horas, se recogió el sólido por filtración. Se lavó el sólido filtrado dos veces con 100 g de agua con intercambio de iones y se secó después a 130°C durante 24 horas, para obtener 38,0 g de un sólido blanco. Se calcinó el sólido blanco obtenido a 550°C durante 6 horas, para obtener 16,5 g de un silicato que contenía tungsteno blanco.

Espectro DRX: Se observa un pico amplio que tiene un ápice a un valor de d de 3,77 Å. No se observa ningún pico asignable al óxido de tungsteno.

45 Espectro IR (KBr)

$v_{\text{máx.}}$: 3478, 1638, 1078, 960, 806, 557 cm⁻¹

Valor del análisis elemental; W: 9,8%, Si: 39,5%

Área superficial específica: 543 m²/g, diámetro medio de microporo: 16 Å

50 Ejemplo de referencia 2

55 Se añadieron a un matraz de 500 ml equipado con un agitador 5 g de un polvo de metal tungsteno y 25 g de agua con intercambio de iones y se ajustó la temperatura interna a 40°C. Se añadieron gota a gota 15 g de una solución acuosa al 60% en peso de peróxido de hidrógeno a lo largo de 30 minutos y se mantuvo entonces la mezcla a la misma temperatura durante 2 horas, para obtener una solución que contenía óxido de tungsteno. Se añadieron a la solución que contenía óxido de tungsteno 75 g de agua con intercambio de iones y 80 g de etanol y se añadieron entonces 41,6 g de tetraetoxisilano a una temperatura interna de 40°C a lo largo de 10 minutos. Se añadieron además gota a gota 40 g de una solución acuosa al 10% en peso de hidróxido de tetrapropilamonio a la misma temperatura a lo largo de 10 minutos. Se enfrió entonces la mezcla hasta una temperatura interna de 25°C y se continuó agitando a la misma temperatura. Precipitó un sólido en aproximadamente 30 minutos, para formar una suspensión. Después de agitar y mantener a la misma temperatura durante 24 horas, se recogió el sólido por filtración. Se lavó el sólido filtrado dos veces con 100 g de agua con intercambio de iones y se secó a 130°C durante 24 horas, para obtener 38,0 g de un sólido blanco. Se calcinó el sólido blanco obtenido a 550°C durante 6 horas, para obtener 17,3 g de un silicato que contenía tungsteno blanco.

65 Espectro DRX: Se observa un pico amplio que tiene un ápice a un valor de d de 3,76 Å. Se observa ligeramente un

pico pronunciado asignable al óxido de tungsteno.

Espectro IR (KBr)

$\nu_{\text{máx.}}$: 3480, 1638, 1078, 956, 800 cm^{-1}

Valor del análisis elemental; W: 11,0%, Si: 31,4%

5 Área superficial específica: 573 m^2/g , diámetro medio de microporo: 22 Å

Ejemplo de referencia 3

10 Se añadieron a un matraz de 500 ml equipado con un agitador 2 g de un polvo de metal molibdeno y 25 g de agua con intercambio de iones y se ajustó la temperatura interna a 40°C. Se añadieron gota a gota 15 g de una solución acuosa al 60% en peso de peróxido de hidrógeno a lo largo de 1 hora y se mantuvo entonces la mezcla a la misma temperatura durante 1 hora, para obtener una solución que contenía óxido de molibdeno. Se añadieron a la solución que contenía óxido de molibdeno 75 g de agua con intercambio de iones y 80 g de etanol y se añadieron luego 41,6 g de tetraetoxisilano a una temperatura interna de 40°C a lo largo de 10 minutos. Se añadieron además gota a gota 15 g de dodecilamina a la misma temperatura a lo largo de 10 minutos. Precipitó inmediatamente un sólido, para formar una suspensión. Se enfrió la mezcla hasta una temperatura interna de 25°C y se agitó y mantuvo durante 24 horas, y se recogió entonces el sólido por filtración. Se lavó el sólido filtrado dos veces con 100 g de agua con intercambio de iones, se secó a 110°C durante 6 horas y se calcinó a 550°C durante 6 horas, para obtener 15,5 g de un silicato que contenía molibdeno blanco.

20 Espectro DRX: Se observan un espectro mixto de un pico amplio que tiene un ápice a un valor de d de 3,8 Å y un pico pronunciado asignable al óxido de molibdeno.

Espectro IR (KBr)

$\nu_{\text{máx.}}$: 3470, 1640, 1090, 956, 915, 802 cm^{-1}

25 Valor del análisis elemental; Mo: 13,9%, Si: 32,4%

Área superficial específica: 171 m^2/g , diámetro medio de microporo: 73 Å

30 Se confirmó que el silicato que contenía molibdeno blanco obtenido tenía óxido de molibdeno gracias a estos resultados.

Ejemplo de referencia 4

35 Se añadieron a un matraz de 500 ml equipado con un agitador 2,5 g de un polvo de metal molibdeno y 25 g de agua con intercambio de iones y se ajustó la temperatura interna a 40°C. Se añadieron 15 g de una solución acuosa al 60% en peso de peróxido de hidrógeno gota a gota a lo largo de 1 hora y se mantuvo entonces la mezcla a la misma temperatura durante 1 hora, para obtener una solución que contenía óxido de molibdeno. Se añadieron a la solución que contenía óxido de molibdeno 75 g de agua con intercambio de iones y 80 g de etanol y se añadieron luego 41,6 g de tetraetoxisilano a una temperatura interna de 40°C a lo largo de 10 minutos. Se añadieron además gota a gota 20 g de una solución al 40% en peso de hidróxido de tetrabutilamonio a lo largo de 10 minutos. Se continuó entonces agitando a la misma temperatura y precipitó un sólido en aproximadamente 15 minutos, para formar una suspensión. Se añadieron 200 g de agua con intercambio de iones a la suspensión. Se enfrió la mezcla hasta una temperatura interna de 25°C y se agitó y mantuvo a la misma temperatura durante 24 horas. Se recogió entonces el sólido por filtración. Se lavó el sólido filtrado dos veces con 100 g de agua con intercambio de iones, se secó a 110°C durante 6 horas y se calcinó a 550°C durante 6 horas, para obtener 15,9 g de un silicato que contenía molibdeno blanco.

45 Espectro DRX: Se observa un pico amplio que tiene un ápice a un valor de d de 3,79 Å. No se observa ningún pico pronunciado asignable al óxido de tungsteno.

Espectro IR (KBr)

$\nu_{\text{máx.}}$: 3470, 1640, 1080, 956, 913, 796 cm^{-1}

50 Valor del análisis elemental; Mo: 5,22%, Si: 37,0%

Área superficial específica: 649 m^2/g , diámetro medio de microporo: 22 Å

Ejemplo de referencia 5

55 Se añadieron a un matraz de 500 ml equipado con un agitador 1,3 g de un polvo de metal vanadio y 25 g de agua con intercambio de iones y se ajustó la temperatura interna a 40°C. Se añadieron gota a gota 15 g de una solución acuosa al 30% en peso de peróxido de hidrógeno a lo largo de 30 minutos y se mantuvo entonces la mezcla a la misma temperatura durante 1 hora, para obtener una solución que contenía óxido de vanadio. Se añadieron a la solución que contenía óxido de vanadio 75 g de agua con intercambio de iones y 80 g de etanol y se añadieron luego 41,6 g de tetraetoxisilano a una temperatura interna de 40°C a lo largo de 10 minutos. Se añadieron además gota a gota 40 g de una solución al 40% en peso de tetra-*n*-propilamina a lo largo de 10 minutos. A continuación, se enfrió la mezcla hasta una temperatura interna de 25°C y se continuó agitando, y precipitó un sólido en aproximadamente 30 minutos, para formar una suspensión. Se agitó la suspensión y se mantuvo a la misma temperatura durante 24 horas. Se recogió entonces el sólido por filtración. Se lavó el sólido filtrado dos veces con 100 g de agua con intercambio de iones, se secó a 130°C durante 8 horas y se calcinó a 550°C durante 6 horas,

para obtener 16,0 g de un silicato que contenía vanadio marrón.

Espectro DRX: Se observa un pico amplio que tiene un ápice a un valor de d de 3,85 Å. No se observa ningún pico pronunciado asignable al óxido de vanadio.

5 Espectro IR (KBr)

$\nu_{\text{máx}}$: 1050, 956, 794, 629 cm^{-1}

Valor del análisis elemental; V: 5,56%, Si: 36,1%

Área superficial específica: 708 m^2/g , diámetro medio de microporo: 27 Å

10 **Ejemplo 1**

15 Se añadieron a un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo 30 mg del silicato que contiene molibdeno obtenido en el Ejemplo de referencia 4 antes mencionado, 310 mg de 1,2-epoxi-3-buteno y 3 g de agua destilada. Se agitó la mezcla resultante a una temperatura interior de 25°C durante 5 horas para efectuar la reacción. Se añadieron 10 g de tetrahidrofurano al líquido de reacción obtenido, para obtener una solución que contenía 3-buteno-1,2-diol. El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 93% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 5%.

20 **Ejemplo 2**

De un modo similar al del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción, excepto por la utilización del silicato que contiene vanadio obtenido en el Ejemplo de referencia 5 antes mencionado en lugar del silicato que contiene molibdeno obtenido en el Ejemplo de referencia 4 antes mencionado y por la utilización de 300 mg de 1,2-epoxi-3-buteno.

25 El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 94% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 6%.

Ejemplo 3

30 De un modo similar al del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción, excepto por la utilización del silicato que contiene molibdeno obtenido en el Ejemplo de referencia 3 antes mencionado en lugar del silicato que contiene molibdeno obtenido en el Ejemplo de referencia 4 antes mencionado y por la utilización de 330 mg de 1,2-epoxi-3-buteno.

El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 95% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 4%.

35 **Ejemplo 4**

De un modo similar al del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción, excepto por la utilización del silicato que contiene tungsteno obtenido en el Ejemplo de referencia 1 antes mencionado en lugar del silicato que contiene molibdeno obtenido en el Ejemplo de referencia 4 antes mencionado.

40 El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 81% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 5%.

Ejemplo 5

45 De un modo similar al del Ejemplo 1, se llevó a cabo la reacción, excepto por la utilización del silicato que contiene tungsteno obtenido en el Ejemplo de referencia 2 antes mencionado en lugar del silicato que contiene molibdeno obtenido en el Ejemplo de referencia 4 antes mencionado.

50 El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 82% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 2%. El 3-buten-1,2-epóxido quedó en un 9%.

Ejemplo 6

55 En un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron 30 mg del silicato que contiene vanadio obtenido en el Ejemplo de referencia 5 antes mencionado, 300 mg de 1, 2-epoxi-3-buteno y 3 g de agua destilada. Se agitó la mezcla resultante a una temperatura interna de 25°C durante 5 horas para efectuar la reacción. Se añadieron 10 g de tetrahidrofurano al líquido de reacción obtenido y se separó entonces el silicato que contiene vanadio por decantación, para obtener una solución que contenía 3-buteno-1,2-diol.

60 El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 94% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 5%.

Ejemplo 7

65 En un matraz de 50 ml equipado con un agitador magnético y un condensador de reflujo, se cargaron la totalidad de la cantidad del silicato que contiene vanadio separado por decantación en el Ejemplo 6 antes mencionado, 300 mg de 1,2-epoxi-3-buteno y 3 g de agua destilada. Se agitó la mezcla resultante a una temperatura interna de 25°C

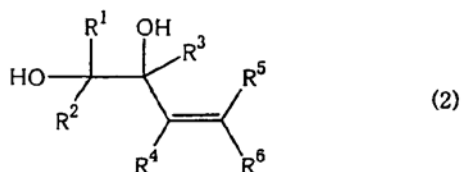
ES 2 389 263 T3

durante 5 horas para efectuar la reacción. Se añadieron 10 g de tetrahidrofurano al líquido de reacción obtenido, para obtener una solución que contenía 3-buteno-1,2-diol.

5 El rendimiento en 3-buteno-1,2-diol fue del 87% y el rendimiento en 2-buteno-1,4-diol fue del 8%. El 1,2-epoxi-3-buteno quedó en un 5%.

REIVINDICACIONES

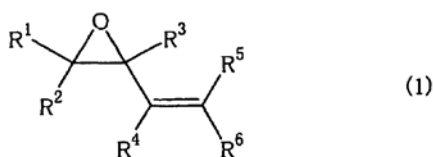
1. Un método para producir un compuesto diólico vicinal insaturado representado por la fórmula (2):



5

10

donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C_1-C_{20} que puede estar sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_1-C_6 , un grupo alcóxicarbonilo C_2-C_7 , un grupo arilo C_6-C_{10} o un grupo carboxilo; o un grupo arilo C_6-C_{10} que puede estar sustituido con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C_1-C_6 , un grupo arilo C_6-C_{10} o un grupo carboxilo, que consiste en la reacción de un compuesto epoxi insaturado representado por la fórmula (1):



15

20

donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son como se ha definido anteriormente, con agua en presencia de un silicato que contiene al menos un elemento seleccionado entre un elemento del grupo 5 y un elemento del grupo 6 de la tabla periódica, donde el silicato que contiene al menos un elemento seleccionado entre un elemento del grupo 5 y un elemento del grupo 6 de la tabla periódica es un silicato que contiene metal obtenido por reacción de un óxido metálico, que se obtiene por reacción de al menos un compuesto seleccionado entre un metal del grupo 5 de la tabla periódica, un metal del grupo 6 de la tabla periódica, un compuesto que contiene un elemento del grupo 5 de la tabla periódica y un compuesto que contiene un elemento del grupo 6 de la tabla periódica, con peróxido de hidrógeno, con un compuesto de silicio, en presencia de una plantilla orgánica, donde la plantilla orgánica es una alquilamina, una sal de amonio cuaternario o un surfactante no iónico.

25

2. El método según la reivindicación 1, donde el metal del grupo 5 de la tabla periódica, el metal del grupo 6 de la tabla periódica, el compuesto que contiene un elemento del grupo 5 de la tabla periódica y el compuesto que contiene un elemento del grupo 6 de la tabla periódica es metal tungsteno, metal molibdeno, metal vanadio, un compuesto de tungsteno, un compuesto de molibdeno o un compuesto de vanadio.

30

3. El método según la reivindicación 1, donde el compuesto epoxi insaturado representado por la fórmula (1) es 1,2-epoxi-3-buteno y el compuesto diólico vicinal insaturado representado por la fórmula (2) es 3-buteno-1,2-diol.

35

4. El método según la reivindicación 1, donde el silicato que contiene metal es un silicato que contiene metal obtenido por separación del producto de reacción del líquido de reacción tras completarse la reacción y lavado o calcinación del producto de reacción separado.

5. El método según la reivindicación 1, donde la plantilla orgánica es una alquilamina o una sal de amonio cuaternario.