

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 478**

51 Int. Cl.:

C07C 67/32 (2006.01)

C07C 69/716 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04016607 .6**

96 Fecha de presentación: **14.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1498407**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Procedimiento de producción de derivado de acetato**

30 Prioridad:

16.07.2003 JP 2003275307

17.07.2003 JP 2003275837

45 Fecha de publicación de la mención BOP:

21.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

21.12.2012

73 Titular/es:

KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI KAYABA-CHO 1-CHOME,
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP

72 Inventor/es:

MINE, KOJI y
HAGI, HISANORI

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 393 478 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

Procedimiento de producción de derivado de acetato

Campo de la invención

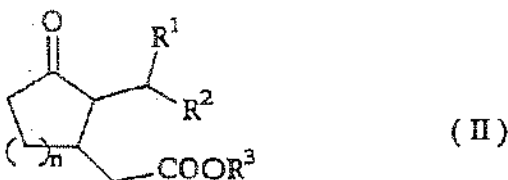
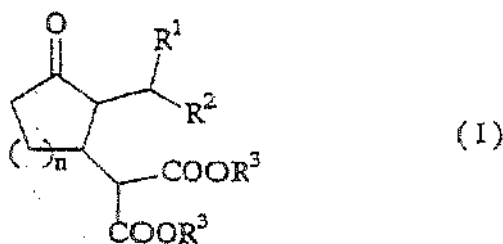
La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un derivado de acetato útil como materia prima para perfumes y materiales fisiológicamente activos a un rendimiento alto y una proporción selectiva alta.

Antecedentes de la invención

Existe, por ejemplo, un procedimiento convencional divulgado en el documento JP-A 53-12842 en el que se hace reaccionar dimalonato de 2-alkil-3-oxo-cicloalquilo con agua que tiene una cantidad de 1 a 1,5 equivalentes en mol del diéster a de 200 a 260 °C bajo presión atmosférica, como procedimiento de producción de un derivado de acetato suministrando agua a dimalonato de 2-alkil-3-oxo-cicloalquilo para llevar a cabo la monodescarboxilación. El documento JP-A 9-183754 divulga un procedimiento en el que se hace reaccionar dimalonato de 2-alkil-3-oxo-cicloalquilo con agua que tiene una cantidad de 1 a 3 equivalentes en mol del diéster a de 150 a 250 °C. El documento JP-A 56-147740 divulga un procedimiento en el que se hace reaccionar dimalonato de 2-alkil-3-oxo-cicloalquilo con agua a de 180 a 210 °C bajo presiones atmosféricas de 1 a 10.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un derivado de acetato representado por la fórmula (II) (en lo sucesivo denominado "derivado de acetato (II)") por monodescarboxilación de dimalonato (en lo sucesivo denominado "dimalonato (I)") representado por la fórmula (I), en el que se suministra agua al mismo tiempo que se controla la concentración de agua en una solución de reacción de monodescarboxilación al 0,4 % en peso o menos para llevar a cabo la monodescarboxilación:



en las que n indica un número entero de 1 o 2, R¹ y R² representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o se pueden combinar entre sí para formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano y R³ representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, con la condición de que los dos R³ pueden ser iguales o diferentes entre sí.

La presente invención proporciona otro procedimiento de producción de (II) suministrando agua para llevar a cabo la monodescarboxilación de (I), en el que se preparan medios de separación fuera del sistema para llevar a cabo una reacción con retirada del alcohol y el dióxido de carbono generados entre los componentes destilados fuera del sistema.

Descripción detallada de la invención

Sin embargo, la técnica anterior mencionada anteriormente tiene los problemas siguientes. Si la temperatura de reacción es baja, la velocidad de reacción es baja y, por tanto, el agua que ha de suministrarse permanece demasiado en el sistema y el exceso de agua reacciona con el derivado de acetato generado, provocando una disminución del rendimiento y la proporción selectiva. Si la temperatura de reacción es alta, el dimalonato de 2-alkil-3-oxo-cicloalquilo se descompone, provocando una inevitable disminución del rendimiento y la productividad.

Asimismo, la técnica anterior mencionada presenta el problema de que en estas reacciones no sólo se generan dióxido de carbono y alcohol durante la monodescarboxilación, sino que también se evapora agua sin reaccionar

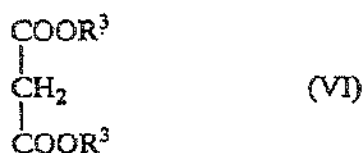
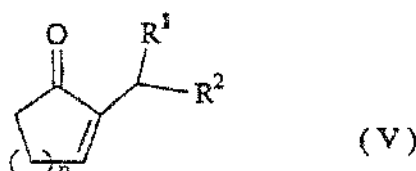
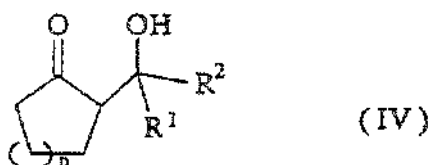
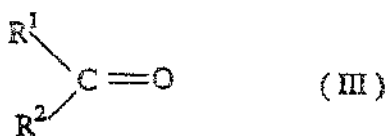
porque el agua se suministra a temperaturas altas. En este momento, una parte de la solución de reacción se retiene y se destila fuera del sistema, provocando una inevitable disminución en el rendimiento.

La presente invención debe proporcionar un procedimiento de producción de un derivado de acetato a partir de un dimalonato de 2-alkil-3-oxo-cicloalquilo con un rendimiento alto y una proporción selectiva alta.

- 5 El procedimiento de la presente invención hace posible producir el derivado de acetato (II) a partir del dimalonato (I) con un rendimiento alto y una proporción selectiva alta. Debido a que el derivado de acetato (II) tiene impurezas pequeñas y, por consiguiente, pureza alta, puede disminuir la carga de refinado y puede usarse preferentemente como materia prima para perfumes.

- 10 En el dimalonato (I) usado como materia prima en la presente invención, R^1 y R^2 presentan el significado anterior. Sin embargo, como R^1 y R^2 , es preferible un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tenga de 1 a 8 átomos de carbono. Desde el punto de vista de su uso como materia prima para perfumes, es más preferible que R^1 sea un átomo de hidrógeno y R^2 sea un grupo alquilo que tenga de 3 a 5 átomos de carbono y es incluso más preferible que R^1 sea un átomo de hidrógeno y R^2 sea un grupo alquilo de cadena lineal que tenga 4 átomos de carbono. n indica un número entero de 1 o 2, siendo preferentemente 1. R^3 es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, siendo preferentemente un grupo metilo.

- 20 El dimalonato (I) se puede producir mediante un procedimiento conocido de forma general. Por ejemplo, se hace reaccionar una cicloalcanona que tiene 5 o 6 átomos de carbono con un aldehído representado por la fórmula (III) o una cetona para obtener un compuesto representado por la fórmula (IV). El compuesto (IV) obtenido se somete a una reacción de deshidratación y a una reacción de isomerización para preparar un compuesto representado por la fórmula (V) y el compuesto resultante se hace reaccionar con un compuesto representado por la fórmula (VI).



- 25 en las que n , R^1 , R^2 y R^3 tienen el mismo significado que anteriormente.

En la presente invención, se suministra agua al mismo tiempo que se controla la concentración de agua en la solución de la reacción de monodescarboxilación del dimalonato (I) al 0,4 % en peso o menos y, preferentemente, al 0,25 % en peso o menos, para llevar a cabo la monodescarboxilación.

- 30 En este caso, se halla la concentración de agua de la siguiente manera: se toma una muestra de la solución de reacción y se enfría hasta temperatura ambiente bajo circunstancias secantes, por ejemplo, en un desecador, y después se halla la concentración de agua mediante una valoración coulombimétrica de Karl Fisher.

Aunque no existe una limitación en particular para un procedimiento de control de la concentración de agua al 0,4 % en peso o menos en la solución de reacción, la concentración de agua se controla, preferentemente, cambiando la

velocidad de suministro de agua desde la etapa inicial de la reacción midiendo la concentración de agua en la solución de reacción de forma que la concentración de agua no exceda del 0,4 % en peso. Desde el punto de vista de llevar a cabo la calefacción de manera eficaz, preferentemente, el agua que se ha de suministrar es vapor.

- 5 Desde el punto de vista de la obtención de un rendimiento alto y una proporción selectiva alta, es deseable llevar a cabo la monodescarboxilación de forma que la diferencia (X-Y) entre el número molar de integración X (excluido el contenido en agua destilada) del agua que se va a suministrar y el número molar Y del agua que reacciona con el dimalonato (I) se mantenga un 20 % o menos y, preferentemente, un 15 % o menos basado en el número molar del dimalonato (I) que se va a cargar desde cuando la tasa de conversión del dimalonato (I) supera el 50 %.

- 10 En cuanto a un procedimiento de suministro de agua, es preferible suministrar agua desde el fondo de un reactor usando una tubería y un rociador, teniendo en cuenta la eficacia de la reacción. No se impone ninguna limitación en particular sobre esto.

La proporción de conversión del dimalonato (I) en la presente invención se halla mediante la siguiente ecuación a partir del área del cromatograma en análisis cromatográfico de gases (CG) realizado bajo las condiciones siguientes.

Condiciones de análisis CG

- 15 Columna: DB-1 (fabricada por Agilent)

Velocidad de aumento de la temperatura: 4 °C/min desde 80 °C hasta 200 °C.

Proporción de conversión (%) = {(Área de derivado de acetato (II)) / (Área de dimalonato (I) + Área de derivado de acetato (II))} x 100.

- 20 Preferentemente, la temperatura de la reacción de monodescarboxilación en la presente invención es de 150 °C o mayor, más preferentemente de 170 °C o mayor, en consideración de la productividad. Se puede aplicar a la reacción un amplio intervalo de temperaturas desde una temperatura baja hasta una temperatura alta. Preferentemente, la temperatura de reacción es de 250 °C o inferior, más preferentemente de 230 °C o inferior, con el fin de evitar la descomposición del dimalonato (I) y eliminar una disminución del rendimiento. En cuanto a la presión de reacción, preferentemente, la reacción se lleva a cabo a presión normal, porque no se requiere ningún dispositivo especial, aunque no se impone ninguna limitación en particular sobre esto.

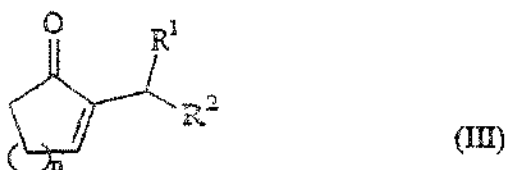
En la presente invención, es preferible preparar medios de separación fuera del sistema de reacción cuando se descarboxila un dimalonato de 2-alkil-3-cicloalkilo, para llevar a cabo una reacción con retirada del alcohol y el dióxido de carbono generados entre los componentes destilados fuera del sistema. Esto elimina la pérdida de la solución de reacción, haciendo posible obtener un derivado de acetato con un rendimiento alto.

- 30 En el procedimiento de producción de la presente invención, se preparan medios de separación fuera del sistema de reacción para llevar a cabo una reacción con retirada del alcohol y el dióxido de carbono generados entre los componentes destilados fuera del sistema cuando se suministra agua al dimalonato (I) para llevar a cabo la monodescarboxilación.

- 35 En la presente invención, la descripción que dice lo siguiente "se preparan medios de separación fuera del sistema de reacción" quiere decir que se preparan medios de separación tales como un separador fuera del sistema, separados del reactor usado para llevar a cabo la reacción de monodescarboxilación.

Los medios de separación de la invención tienen un mecanismo capaz de separar el alcohol y/o el dióxido de carbono producidos entre los productos sin reaccionar, el agua y los productos de reacción destilados a partir del reactor.

- 40 En la presente invención, el alcohol y el dióxido de carbono producidos entre los componentes destilados se retiran y se sacan del sistema. Preferentemente, los componente distintos de este alcohol y dióxido de carbono, específicamente, los componentes que contienen el dimalonato (I), el derivado de acetato (II) y un compuesto (en lo sucesivo denominado "compuesto (III)") que se produce por la descomposición del dimalonato (I) durante la reacción y representado por la fórmula (III), se recuperan en un recipiente de reacción.



- 45 En la fórmula, n, R¹ y R² tienen el mismo significado que anteriormente. Además, desde el punto de vista del uso eficaz del agua suministrada, el agua también se recupera preferentemente en el recipiente del reactor.

Los ejemplos de los medios para separar los componentes destilados incluyen medios de separación directa y medios equipados con un refrigerador instalado para condensar el vapor, separando de este modo el vapor o similar. Los ejemplos de los medios de separación directa del vapor incluyen medios tales como separación de membrana, adsorción y absorción. Asimismo, los ejemplos de los medios de separación por condensación de vapor incluyen rectificación y condensación parcial. Los medios de separación por condensación de vapor son preferibles en consideración de la eficacia de separación y la eficacia de recuperación.

En el caso de separar los componentes destilados por rectificación, preferentemente, se instala un rectificador en la parte superior del recipiente de reacción para llevar a cabo un reflujo, devolviendo de este modo un componente que contiene uno o más tipos de dimalonato (I), derivado de acetato (II), compuesto (III) y agua al recipiente de reacción y se condensa el alcohol producido, por ejemplo, en un condensador o similar instalado fuera del sistema y se retira de forma selectiva fuera del sistema con el dióxido de carbono.

En el caso de separar los componentes destilados mediante condensación parcial, se instalan dos o más tubos de refrigeración (condensadores) en serie para proporcionar una diferencia entre las temperaturas del medio de refrigeración y para controlar el caudal de medio de refrigeración, lo que permite la separación selectiva de un componente que contenga al menos uno o más tipos de dimalonato (I), derivado de acetato (II), compuesto (III) y agua del alcohol y el dióxido de carbono. Aunque el componente que contiene al menos uno de dimalonato (I), derivado de acetato (II), compuesto (III) y agua se puede devolver al recipiente de reacción una vez finalizada la reacción o usarse en la siguiente reacción, preferentemente, se devuelven de forma continua al recipiente de reacción para llevar a cabo una reacción eficaz.

En el caso de una producción industrial, es preferible controlar la temperatura del vapor de la parte superior del rectificador en el caso de la rectificación y controlar la temperatura de salida del lado del vapor del tubo de refrigeración en el caso de la condensación parcial para separar el componente que contiene al menos uno de dimalonato (I), derivado de acetato (II), compuesto (III) y agua de forma eficaz del alcohol y el dióxido de carbono. El dióxido de carbono generado se puede recuperar mediante una operación de absorción.

Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 es una vista esquemática de un reactor usado en el ejemplo 3

La fig. 2 es una vista esquemática de un reactor usado en el ejemplo 4

La fig. 3 es una vista esquemática de un reactor usado en el ejemplo 5

Los símbolos de los dibujos son los siguientes:

1. Recipiente de reacción (reactor)
2. Agitador
3. Unidad de suministro
4. Termómetro
5. Columna de relleno
6. Tubo de refrigeración (condensador)
7. Receptor
8. Tubo de refrigeración (condensador)
9. Tubo de refrigeración (condensador)
10. Recipiente de reacción (reactor)
11. Rectificador
12. Tubo de refrigeración (condensador)
13. Recipiente de reacción (reactor)
14. Termómetro
15. Termómetro

Ejemplos

Las materias primas y los productos (producto de reacción) obtenidos una vez finalizada la reacción se analizaron mediante un procedimiento de cromatografía de gases de estándar interno (columna: DB-1 (fabricada por Agilent), velocidad de aumento de la temperatura: 4 °C/min desde 80 °C hasta 200 °C).

5 Ejemplo de producción 1

Se cargó un recipiente de reacción de 6 m³ equipado con un recipiente de goteo con 2241 kg (26,6 kmol) de ciclopentanona, 1007 kg de agua y 11 kg de NaOH al 48 % y estos componentes se enfriaron hasta 15 °C con agitación. Después, se añadieron por goteo 985 kg (11,4 kmol) de valeraldehído a la mezcla a la misma temperatura durante 5 horas. Una vez finalizada la adición por goteo, se agitó la mezcla a la misma temperatura durante una hora. Una vez finalizada la reacción, se neutralizó la solución de reacción. Se recuperó la ciclopentanona sin reaccionar mediante destilación y después se analizó la fase orgánica. Como resultado, se descubrió que se incluían 1706 kg de 2-(1-hidroxipentil) ciclopentanona en 1868 kg del producto de reacción.

Se añadieron 0,0206 mol de ácido oxálico al producto de reacción anterior que contenía 1,01 mol de 2-(1-hidroxipentil) ciclopentanona y se hizo reaccionar la mezcla a 120 °C. La cantidad de 2-pentilidenciclopentanona contenida en el producto de reacción era de 141 g (0,93 mol). Se disolvió un producto obtenido por filtración del producto de reacción en 153 g de n-butanol, lo que después se calentó hasta 130 °C. Después, se añadió por goteo una solución mixta de 14,5 g (0,15 mol) de 3-picolina y 10,5 g (0,1 mol) de ácido clorhídrico al 35 % al producto anterior a la misma temperatura durante 30 minutos. Una vez finalizada la adición por goteo, se agitó la mezcla bajo calefacción a la misma temperatura durante 3,5 horas. Una vez finalizada la reacción, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se neutralizó mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio. Después, se analizó la fase orgánica y, como resultado, se descubrió que el producto de reacción contenía 118 g de 2-pentil-2-ciclopentenona.

El producto de reacción se refinó para obtener 95 g (0,6 mol) de 2-pentil-2-ciclopentenona. Además, se añadieron por goteo 95 g (0,6 mol) de 2-pentil-2-ciclopentenona a una solución, preparada disolviendo 118 g (0,9 mol) de malonato de dimetilo en 38 g de anhídrido de metanol en una atmósfera de nitrógeno, enfriando la mezcla hasta 0 °C y añadiendo 6,5 g (0,036 mol) de metóxido de sodio (solución de metanol al 30 %), a 0 °C durante 2 horas. Una vez finalizada la adición, se destiló a vacío el malonato de dimetilo sin reaccionar para obtener 160 g de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo.

Ejemplo 1

Se cargó un matraz de cuatro bocas de 1 l equipado con un agitador, una unidad de suministro, un termómetro y un rectificador, con 600 g de materia prima que contenían 545 g (1,92 mol) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo producido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 y se calentó la materia prima hasta 180 °C con agitación bajo presión normal. Después, se inició el suministro de agua al fondo del reactor. Durante el suministro de agua, la velocidad de suministro de agua se ajustó a 6 g/h desde el inicio del suministro hasta la 2ª hora, a 3 g/h desde la 2ª hora hasta la 8ª hora y a 1,2 g/h después de la 8ª hora midiendo el contenido en agua de la solución de reacción mediante una valoración coulombimétrica de Karl Fisher (instrumento: dispositivo de medida de trazas de agua AQ-7, fabricado por HIRANUMA SANGYO Co., Ltd.) de forma que el contenido en agua se limitó al 0,4 % en peso o menos. Después, se completó la reacción durante 16 horas desde el inicio del suministro de agua. La máxima concentración de agua en la solución de reacción fue del 0,21 % en peso. Durante la reacción, la diferencia (X-Y) entre el número molar de integración X (excluido el contenido en agua destilada) del agua que se va a suministrar y el número molar Y del agua que reacciona con 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo fue del 14,8 % como máximo basado en el número molar del 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo cargado. Se descubrió que el producto de reacción contenía 423 g (1,87 mol, rendimiento: 97,3 %) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo y 10,8 g (0,051 mol) de ácido 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacético.

45 Ejemplo comparativo 1

Se cargó el mismo matraz de cuatro bocas de 1 l que en el ejemplo 1 con 600 g de materia prima que contenían 557 g (1,96 mol) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo producido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 y se calentó la materia prima hasta 180 °C con agitación bajo presión normal. Después, se inició el suministro de agua al fondo del reactor. Durante el suministro de agua, la velocidad de suministro de agua se ajustó a una velocidad constante (6 g/h). Después, se completó la reacción durante 9 horas desde el inicio del suministro de agua. Durante el suministro de agua, se midió el contenido en agua de la solución de reacción mediante una valoración coulombimétrica de Karl Fisher (instrumento: dispositivo de medida de trazas de agua AQ-7, fabricado por HIRANUMA SANGYO Co., Ltd.) y, como resultado, la máxima concentración de agua en la solución de reacción fue del 0,44 % en peso. Se descubrió que el producto de reacción contenía 402 g (1,78 mol, rendimiento: 90,7 %) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo y 33,5 g (0,158 mol) de ácido 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacético.

Ejemplo 2

Se cargó el mismo matraz de cuatro bocas de 1 l que en el ejemplo 1 con 600 g de materia prima que contenían 550

- g (1,94 mol) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo producido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 y se calentó la materia prima hasta 215 °C con agitación bajo presión normal. Después, se inició el suministro de agua al fondo del reactor. Durante el suministro de agua, la velocidad de suministro de agua se ajustó a 18 g/h desde el inicio del suministro hasta la 1ª hora, a 12 g/h desde la 1ª hora hasta la 2ª hora, a 6 g/h desde la 2ª hora hasta la 3ª hora y a 3 g/h después de la 3ª hora, midiendo el contenido en agua de la solución de reacción mediante una valoración coulombimétrica de Karl Fisher (instrumento: dispositivo de medida de trazas de agua AQ-7, fabricado por HIRANUMA SANGYO Co., Ltd.) de forma que el contenido en agua se limitó al 0,4 % en peso o menos. Después, se completó la reacción durante 4 horas desde el inicio del suministro de agua. La máxima concentración de agua en la solución de reacción fue del 0,14 % en peso. Durante la reacción, la diferencia (X-Y) entre el número molar de integración X (excluido el contenido en agua destilada) del agua que se va a suministrar y el número molar Y del agua que reacciona con 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo fue del 10,3 % como máximo basado en el número molar del 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo cargado. Se descubrió que el producto de reacción contenía 420 g (1,86 mol, rendimiento: 96,0 %) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo y 5,8 g (0,027 mol) de ácido 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacético.
- Las condiciones de reacción y los resultados de los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1 se muestran conjuntamente en la tabla 1.

Tabla 1

	Temperatura [°C]	Presión	Material [g]	Dimalonato (I) *1		Velocidad de suministro de agua	Máxima concentración de agua en la solución de reacción [% en peso]	Z *4 [%]	Tiempo de reacción [h]	Productos de reacción					
										Derivado de acetato (II)			Derivado de ácido acético *3		
				[g]	[mol]					[g]	[mol]	Rendi- miento [%]	[g]	[mol]	Rendi- miento [%]
Ejemplo 1	180	Presión normal	600	545	1,92	0 ~ 2h: 6 g/h 2 ~ 8h: 3 g/h 8 ~ 16h: 1,2 g/h	0,21	14,8	16	423	1,87	97,3	10,8	0,051	2,7
Ejemplo 2	215	Presión normal	600	550	1,94	0 ~ 1h: 18 g/h 1 ~ 2h: 12 g/h 2 ~ 3h: 1,2 g/h 3 ~ 4h: 3 g/h	0,14	10,3	4	420	1,86	96,0	5,8	0,027	1,4
Ejemplo comparativo 1	180	Presión normal	600	557	1,96	6 g/h	0,44	-	9	402	1,78	90,7	33,5	0,158	8,0

*1: 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo

*2: 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo

*3: ácido 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacético

*4: valor máximo de (X-Y) basado en el número del molar del dimalonato (I) que se va a cargar.

Ejemplo 3

Se usó un reactor mostrado en la fig. 1 provisto de un recipiente de reacción 1 constituido por un matraz de cuatro bocas de 1 l equipado con un agitador 2, una unidad de suministro 3, un termómetro 4, una columna de relleno 5 y un tubo de refrigeración (condensador) 6 y un receptor 7 instalado más allá de la columna de relleno 5, para llevar a cabo una reacción.

Se cargó el recipiente de reacción 1 con 600 g de materia prima que contenían 556 g (1,96 mol) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo producido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 y se calentó la materia prima hasta 215 °C con agitación bajo presión normal. Después, se suministró agua desde la unidad de suministro a una velocidad de 3 a 12 g/h. Entre el vapor generado durante la reacción, se condensaron componentes que contenían 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo, 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo y 2-pentil-2-ciclopentenona y agua en la columna de relleno 5 y se devolvieron de forma continua al recipiente de reacción 1. El metanol se sacó por destilación del sistema, se condensó en el condensador 6 y se recuperó en el receptor 7. Después, se completó la reacción durante 3,75 horas desde el inicio del suministro de agua. Se descubrió que el producto de reacción contenía 413 g (1,83 mol, rendimiento: 93,5 %) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo y se pudieron recuperar 69,8 g (2,18 mol) de metanol a partir de las fracciones condensadas fuera del sistema.

Ejemplo 4

Se usó un reactor mostrado en la fig. 2 provisto de un recipiente de reacción 10 constituido por un matraz de cuatro bocas de 2 l equipado con un agitador 2, una unidad de suministro 3 y un termómetro 4, un refrigerador provisto de dos tubos de refrigeración (condensadores) 8 y 9 dispuestos en serie y un termómetro 14 dispuesto entre los dos tubos de enfriamiento y un receptor 7, para llevar a cabo una reacción.

Se cargó el recipiente de reacción 10 con 1111 g de materia prima que contenían 1068 g (3,76 mol) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo producido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 y se calentó la materia prima hasta 180 °C con agitación bajo presión normal. Después, se inició el suministro de agua desde la unidad de suministro 3. Durante el suministro de agua, la velocidad de suministro de agua se ajustó a 11,6 g/h desde el inicio del suministro hasta la 2ª hora, a 5,6 g/h desde la 2ª hora hasta la 8ª hora y a 2,3 g/h después de la 8ª hora. Entre los vapores generados durante la reacción, los componentes que contenían 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo, 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo y 2-pentil-2-ciclopentenona y agua se condensaron en el primer tubo de refrigeración 8 controlando la velocidad de suministro de agua de refrigeración de forma que la temperatura del vapor era de 65 °C a la salida del tubo de refrigeración 8 y se devolvieron de forma continua al recipiente de reacción 10, y se condensó el metanol en el segundo tubo de refrigeración 9 suministrando medio de refrigeración a 0 °C y se recuperó en el receptor 7. Después, se completó la reacción durante 15 horas desde el inicio del suministro de agua. El producto de reacción contenía 811 g (3,59 mol, rendimiento: 95,5 %) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo y se pudieron recuperar 132,6 g (4,14 mol) de metanol a partir de la fracción condensada fuera del sistema.

Ejemplo 5

Se usó un reactor mostrado en la fig. 3 provisto de un recipiente de reacción 13 constituido por un matraz de cuatro bocas de 3 l equipado con un agitador 2, una unidad de suministro 3, un termómetro 4 y un rectificador 11 con 15 etapas, un tubo de refrigeración (condensador) 12 y un receptor 7 instalados más allá del rectificador 11 provisto de un termómetro 15, para llevar a cabo una reacción.

Se cargó el recipiente de reacción 13 con 1933 g de materia prima que contenían 1840 g (6,48 mol) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo producido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 y se calentó la materia prima hasta 180 °C con agitación bajo presión normal. Después, se inició el suministro de agua desde la unidad de suministro 3. Durante el suministro de agua, la velocidad de suministro de agua se ajustó a 19 g/h desde el inicio del suministro hasta la 2ª hora, a 9,5 g/h desde la 2ª hora hasta la 8ª hora y a 3,8 g/h después de la 8ª hora. Entre los vapores generados durante la reacción, los componentes que contenían 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo, 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo y 2-pentil-2-ciclopentenona y agua se sometieron a reflujo de forma continua hacia el recipiente de reacción 13 a una proporción de reflujo de 5, al mismo tiempo que se mantenía la temperatura superior del rectificador a 65 °C. El metanol se condensó en el condensador 12 fuera del sistema y se recuperó en el receptor 7. Después, la reacción se completó durante 14 horas desde el inicio del suministro de agua. El producto de reacción contenía 1414 g (6,26 mol, rendimiento: 96,6 %) de 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo y se pudieron recuperar 177,2 g (5,54 mol) de metanol a partir de la fracción condensada fuera del sistema.

Las condiciones de reacción y los resultados de los ejemplos 3 a 5 se muestran conjuntamente en la tabla 2.

Tabla 2

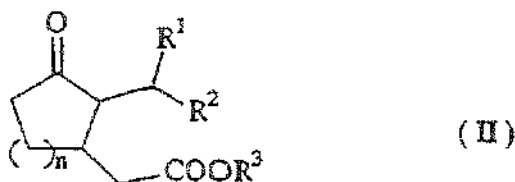
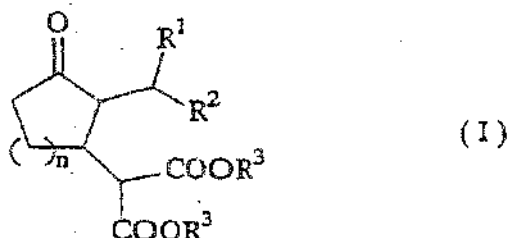
	Temperatura [°C]	Presión	Materia prima [g]	Dimalonato (I) *1		Velocidad de suministro de agua	Medios de separación	Tiempo de reacción [h]	Productos de reacción				
									Derivado de acetato (II) en el recipiente de reacción *2		Metanol en el receptor		
									[g]	[mol]	Rendimiento [%]	[g]	[mol]
Ejemplo 3	215	Presión normal	600	556	1,96	12 g/h	Columna de relleno Tubo de refrigeración	3,75	413	1,83	93,5	69,8	2,18
Ejemplo 4	180	Presión normal	1111	1068	3,76	0 ~ 2h: 11,6 g/h 2 ~ 8h: 5,6 g/h 8 ~ 15h: 2,3 g/h	Condensación parcial	15	811	3,59	95,5	132,2	4,14
Ejemplo 5	180	Presión normal	1933	1840	6,48	0 ~ 2h: 19 g/h 2 ~ 8h: 9,5 g/h 8 ~ 14h: 3,8 g/h	Rectificación	14	1414	6,26	96,6	177,2	5,54

*1: 2-pentil-3-oxo-ciclopentilmalonato de dimetilo

*2: 2-pentil-3-oxo-ciclopentilacetato de metilo

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un derivado de acetato representado por la fórmula (II) (en lo sucesivo denominado "derivado de acetato (II)"), que comprende la etapa de monodescarboxilar un dimalonato (en lo sucesivo denominado "dimalonato (I)") representado por la fórmula (I) para obtener el derivado de acetato (II), en el que se suministra agua al mismo tiempo que se controla la concentración de agua en una solución de reacción de monodescarboxilación al 0,4 % en peso o menos para llevar a cabo la monodescarboxilación:



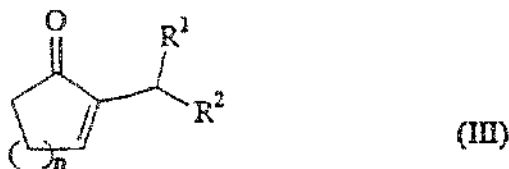
- en las que n indica un número entero de 1 o 2, R¹ y R² representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o se pueden combinar entre sí para formar un anillo de ciclopentano o un anillo de ciclohexano y R³ representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, con la condición de que los dos R³ pueden ser iguales o diferentes entre sí.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la diferencia (X-Y) entre el número molar de integración X (excluido el contenido en agua destilada) del agua que se va a suministrar y el número molar Y del agua que reacciona con el dimalonato (I) se mantiene 20 % o menos basado en el número molar del dimalonato (I) que se va a cargar desde cuando la proporción de conversión del dimalonato (I) supera el 50 %.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la velocidad de suministro de agua cambia desde el inicio de la reacción.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se disponen medios de separación fuera del sistema para llevar a cabo la reacción con retirada del alcohol y el dióxido de carbono producidos entre los componentes destilados.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que entre los componentes destilados, los componentes que contienen uno o más tipos del dimalonato (I), el derivado de acetato (II), un compuesto (en lo sucesivo denominado "compuesto (III)") que se genera por la descomposición del dimalonato (I) y representado por la fórmula (III), y agua se separan por condensación:



en la que n, R¹ y R² tienen el mismo significado que anteriormente.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que entre los componentes destilados, los componentes que contienen uno o más tipos del dimalonato (I), el derivado de acetato (II), el compuesto (III) y agua, se separan del alcohol y el dióxido de carbono producidos por rectificación.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que entre los componentes destilados, los componentes que contienen uno o más tipos del dimalonato (I), el derivado de acetato (II), el compuesto (III) y agua, se separan del alcohol y el dióxido de carbono producidos por condensación parcial.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que los componentes separados que contienen uno o más tipos del dimalonato (I), el derivado de acetato (II), el compuesto (III) y agua, se devuelven de forma continua a un recipiente de reacción.

5 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el agua suministrada es vapor.

Fig. 1

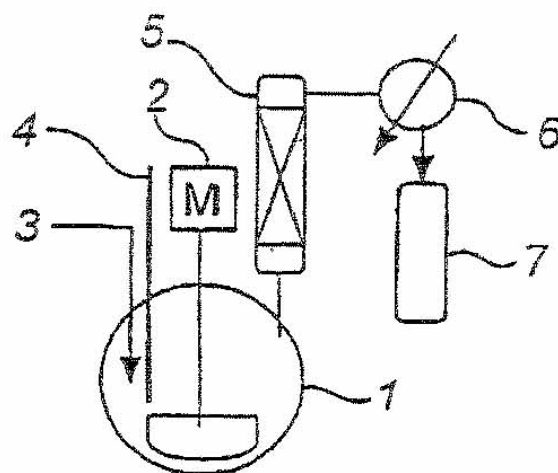


Fig. 2

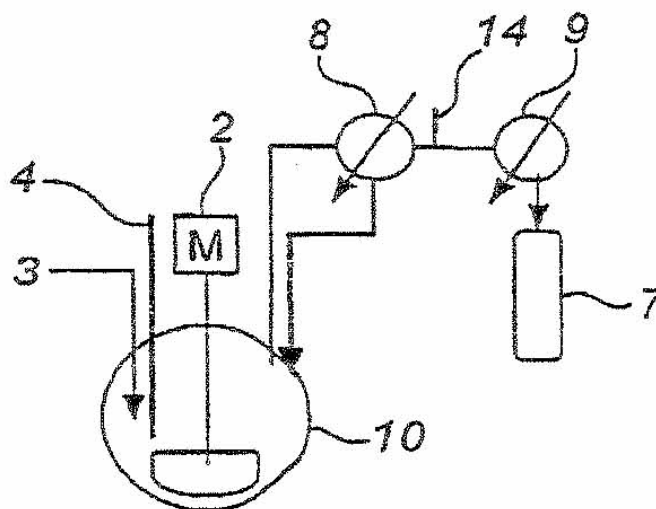


Fig. 3

