(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 426 866**

(51) Int. CI.:

C07C 45/49 (2006.01)
C07C 47/546 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2007 E 07830208 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2077259**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de 2,6-dimetil-1-naftaldehído**

(30) Prioridad:

26.10.2006 JP 2006291554

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2013

(73) Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

(72) Inventor/es:

KITAMURA, MITSUHARU

(74) Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

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 para la producción de 2,6-dimetil-1-naftaldehído

Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 2,-6-dimetil-1-naftaldehído, que es útil en materiales químicos industriales y materiales de partida de productos farmacéuticos, pesticidas, materiales funcionales ópticos, materiales funcionales electrónicos, etc.

Antecedentes de la técnica

[0002] Hasta la fecha, los naftaldehídos se han sintetizado generalmente mediante procedimientos conocidos. Algunos ejemplos de dichos procedimientos incluyen un procedimiento para producir 7-metil-1-naftaldehído, que incluye hacer reaccionar 2,7-dimetilnaftaleno con un agente de halogenación, para formar una especie monohalogenada, y oxidar el 7-metil-2-halogenometilnaftaleno producido (véase el Documento Patente 1); un procedimiento para producir aldehídos aromáticos, que incluye hacer reaccionar un compuesto de halometilo aromático con ácido nítrico en presencia de un tensioactivo (véase el Documento Patente 2); un procedimiento para producir un dimetilnaftaldehído, que incluye añadir cloruro de aluminio a una mezcla que contiene cloruro de hidrógeno, cianuro de cinc y dimetilnaftaleno (véase el Documento no Patente 1); y un procedimiento de producción que incluye convertir alquilnaftaleno en alquilnaftaldehído en presencia de cianuro de hidrógeno y cloruro de aluminio (véase el Documento no Patente 2). Otro procedimiento conocido para producir dialquilbenzaldehído a partir de dialquilbenceno incluye hacer reaccionar dialquilbenceno con monóxido de carbono en presencia de un catalizador formado a partir de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro (véase el Documento Patente 3).

[0003]

Documento Patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (kokai) Nº 08-268990
Documento Patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (kokai) Nº 50-117737
Documento Patente 3: patente de EE.UU. Nº 4460794
Documento no Patente 1: F. M. Aslam y P. H. Gore, J. Chem. Soc, Perkin Trans. I, 1972, págs. 892 y 893
Documento no Patente 2: L. E. Hinkel, E. E. Ayling y J. H. Beynon, J. Chem. Soc, 1936, págs. 339 y 342

Descripción de la invención

Problemas que va a resolver la invención

[0004] En el procedimiento descrito en el Documento Patente 1, se usa preferiblemente un agente halogenante tal como N-bromosuccinimida. Sin embargo, un agente tan caro como la N-bromosuccinimida no resulta ventajoso por su coste. Además, el uso de una amina en la etapa de oxidación impone una pesada carga medioambiental, y el procedimiento no es adecuado para su producción a gran escala. Aunque los procedimientos descritos en los Documentos Patentes 1 y 2 incluyen esencialmente la transformación de un grupo metilo en un grupo formilo, hasta la fecha no se ha descrito ningún procedimiento en el que se introduzca un grupo formilo en un sitio en el anillo aromático en el que no hay unido un grupo metilo, manteniendo un grupo metilo en el anillo aromático.
Los procedimientos descritos en los Documentos no Patentes 1 y 2 emplean un compuesto de cian, que impone una pesada carga medioambiental. Por lo tanto, estos procedimientos son difíciles de llevar a cabo en realidad a escala industrial, y consiguen una baja actividad de reacción y productividad, lo que es problemático.
El procedimiento descrito en el Documento Patente 3 es un candidato prometedor para un procedimiento de producción industrial, dado que el catalizador empleado puede reciclarse fácilmente. Por lo tanto, los presentes inventores intentaron introducir previamente un grupo formilo en 2,6-dimetilnaftaleno que sirviera como material de partida en las condiciones descritas en el Documento Patente 3. Como resultado, además del 2,6-dimetil-1-naftaldehído empleado como material funcional óptico, se produjo una cantidad prácticamente igual de 3,7-dimetil-1-naftaldehído como subproducto. Dado que estos dos isómeros tienen unos puntos de ebullición prácticamente iguales, los isómeros son difíciles de separar entre sí incluso cuando la mezcla se somete a una destilación. La rectificación con un gran número de etapas es una metodología posible para separar los isómeros. Sin embargo, esta metodología no es económicamente ventajosa salvo que el subproducto 3,7-DMNAL efectivamente se utilice. Cuando se emplea 2,6-dimetil-1-naftaldehído como un material funcional óptico, el contenido en 3,7-dimetil-1-naftaldehído del mismo disminuye hasta 30 mol% o menos. Por lo tanto, hay una demanda de un procedimiento fiable para producir 2,6-dimetil-1-naftaldehído con una elevada selectividad.

Medios para resolver los problemas

[0005] En vista de lo anterior, los presentes inventores han llevado a cabo amplios estudios sobre un procedimiento fiable y de alta selectividad para producir 2,6-dimetil-1-naftaldehído a partir de 2,6-dimetilnaftaleno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador formado a partir de cloruro de hidrógeno y trifluoruro de boro, y

han encontrado que la proporción entre la cantidad del 3,7-dimetil-1-naftaldehído formado y la cantidad total del 2,6-dimetil-1-naftaldehído y 3,7-dimetil-1-naftaldehído formados se determina en el momento de la formilación y no varía a lo largo de la destilación para su purificación o de otros procesos. Los inventores también han encontrado que la proporción puede suprimirse constantemente hasta 30 mol% o menos mediante la apropiada selección de las condiciones de formilación. La presente invención se ha conseguido sobre la base de estos hallazgos.

[0006] Consecuentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir 2,6-dimetil-1-naftaldehído mediante la formilación de 2,6-dimetilnaftaleno con monóxido de carbono, caracterizado porque la formilación se realiza en presencia de fluoruro de hidrógeno en una cantidad de 5 a 100 veces en moles, y de trifluoruro de boro en una cantidad de 0,5 a 3,5 veces en moles, con respecto al 2,6-dimetilnaftaleno, y a una temperatura de reacción de 35 a 70°C.

Efectos de la invención

[0007] Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse 2,6-dimetil-1-naftaldehído, que es útil para materiales químicos industriales y materiales de partida para productos farmacéuticos, pesticidas, materiales funcionales ópticos y materiales funcionales electrónicos, de una forma industrialmente ventajosa a una proporción entre la cantidad de 3,7-dimetil 1-naftaldehído y la cantidad total de 2,6-dimetil-1-naftaldehído y 3,7-dimetil-1-naftaldehído de 30 mol% o menos.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

[0008] En la presente invención, el 2,6-dimetilnaftaleno (en lo sucesivo este se denomina 2,6-DMN, y un isómero 2,7-dimetilnaftaleno se denomina 2,7-DMN), que sirve como un material de partida, es un conocido compuesto blanco con un punto de fusión de 111°C y un punto de ebullición de 262°C (a presión ambiental). No hay una limitación en particular impuesta sobre el procedimiento para producir 2,6-DMN, y puede emplearse un procedimiento de producción conocido. En un procedimiento para producir 2,6-DMN, se diluye apropiadamente brea de alquitrán, una fracción de petróleo o similares, con tolueno o un disolvente similar, seguido de un enfriamiento suficiente, para precipitar así 2,6-DMN y 2,7-DMN. Las dos especies se disuelven por separado en un disolvente tal como m-xileno, y la disolución se hace pasar a través de un adsorbente, para obtener así selectivamente 2,6-DMN de elevada pureza (véase, por ejemplo, la publicación de patente japonesa Kohyo Nº 2001-527054). En otro procedimiento, se transalquila naftaleno o metilnaftaleno y se isomeriza en presencia de un catalizador de zeolita y mediante el empleo de polimetilbenceno, y el 2,6-DMN se separa de la mezcla de reacción mediante, por ejemplo, destilación (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (kokai) Nº 6-040958). Todavía en otro procedimiento, el 1,5-dimetilnaftaleno producido a partir de o-xileno y butadieno se isomeriza en presencia de un catalizador tal como cloruro de hidrógeno, y el producto isomerizado se mezcla con un hidrocarburo saturado alifático o alicíclico, seguido de una cristalización, para separar así el 2,6-DMN (véase, por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (kokai) Nº 9-291045).

[0009] El procedimiento de la presente invención de formilar el 2,6-DMN con monóxido de carbono se lleva a cabo en presencia de un catalizador formado a partir de cloruro de hidrógeno (denominado en lo sucesivo HF) y trifluoruro de boro (denominado en lo sucesivo BF3) (en lo sucesivo el catalizador puede denominarse catalizador de HF·BF3). Dado que el HF y el BF3 que sirven como componente catalizador tienen una elevada volatilidad, estos compuestos pueden recuperarse a partir de la reacción y reciclarse en la presente invención. Por lo tanto, el tratamiento de los desechos del catalizador de formulación no es necesario, haciendo que el procedimiento sea económicamente ventajoso y reduciendo la carga medioambiental.
El monóxido de carbono puede contener un gas inerte tal como nitrógeno o metano. La presión parcial del monóxido de carbono es preferiblemente de 0,5 a 5 MPa, más preferiblemente de 1 a 3 MPa. Se prefiere dicha limitación en el intervalo de presión parcial, dado que la formilación se produce suficientemente, y una caída en el rendimiento de producción, que de otro modo podría ser causada por reacciones secundarias tales como isomerización y polimerización, pueden ser suprimidas hasta un bajo nivel.

[0010] El HF es preferiblemente anhidro. Más específicamente, el contenido de agua en el HF es preferiblemente del 0,1% o menos, más preferiblemente del 0,02% o menos. El HF se usa en una cantidad en moles de 5 a 100 veces la de 2,6-DMN, preferiblemente de 5 a 50 veces, más preferiblemente 8 a 50 veces, aún más preferiblemente de 10 a 50 veces, particularmente preferiblemente de 10 a 30 veces. Cuando la cantidad en moles de HF es menor de 5 veces la de 2,6-DMN, el porcentaje de selectividad del 2,6-dimetil-1-naftaldehído disminuye, mientras que cuando la cantidad está en un exceso de 100 veces, no puede conseguirse un efecto proporcional a la cantidad del aumento, lo que es económicamente desventajoso.
El BF3 se usa en una cantidad de moles de 0,5 a 3,5 veces la de 2,6-DMN, preferiblemente de 0,7 a 3 veces, más preferiblemente de 0,8 a 2 veces, aún más preferiblemente de 0,9 a 1,2 veces. Cuando la cantidad en moles de BF3 es menos de 0,5 veces la de 2,6-DMN, el progreso de la formilación se retrasa, y el porcentaje de selectividad del 2,6-dimetil-1-naftaldehído disminuye, mientras que cuando la cantidad está en un exceso de 3,5 veces, la presión parcial del monóxido de carbono en la fase gaseosa disminuye, dando como resultado una disminución en el rendimiento de la producción, lo que no es preferido.

[0011] Con objeto de suprimir la proporción entre la cantidad de 3,7-dimetil-1-naftaldehído (denominado en lo sucesivo 3,7-DMNAL) y la cantidad total de 2,6-dimetil-1-naftaldehído (denominado en lo sucesivo 2,6-DMNAL) y 3,7-DMNAL (denominado en lo sucesivo proporción de 3,7) a 30 mol% o menos, las cantidades mencionadas anteriormente de HF y BF3 con respecto al 2,6-DMN, y la temperatura a la cual se realiza la formilación, son factores importantes.
Generalmente, la formilación en presencia de un catalizador de HF·BF3 se realiza aproximadamente a entre -30°C hasta aproximadamente 20°C. Sin embargo, según el procedimiento de la presente invención, la formilación se realiza a entre 35 y 70°C, preferiblemente a entre 40 y 60°C, más preferiblemente a entre 45 y 55°C. Dicho intervalo de temperatura no puede ser concebido por el sentido común de los expertos en la técnica. Cuando las cantidades de HF y BF3 con respecto al 2,6-DMN están en los intervalos mencionados anteriormente, y la temperatura de la reacción está controlada a entre 35 y 70°C, puede producirse el 2,6-DMNAL con un alto rendimiento, mientras que la proporción de 3,7 puede suprimirse constantemente hasta 30 mol% o menos. Cuando la temperatura de reacción es menor de 35°C, la proporción de 3,7 disminuye, pero el rendimiento de la reacción disminuye considerablemente. Adicionalmente, se subproducen grandes cantidades de compuestos con un alto punto de ebullición, haciendo que la formulación a escala industrial sea difícil de llevar a cabo. Cuando la temperatura de reacción es mayor de 70°C, se promueve la formación de compuestos con un alto punto de ebullición, disminuyendo el rendimiento.

[0012] No se impone una limitación en particular en el tiempo de reacción, y el tiempo es preferiblemente de 1 a 10 horas, más preferiblemente de 1 a 5 horas. Generalmente, cuando se elige dicho tiempo de reacción, puede alcanzarse un porcentaje de conversión suficiente del 2,6-DMN. El punto final de la reacción está indicado por el punto temporal en el que se ha detenido la absorción de monóxido de carbono.

[0013] La formulación puede realizarse en ausencia o en presencia de un disolvente. No se impone una limitación en particular sobre el disolvente, siempre que el disolvente pueda disolver el 2,6-DMN y sea inerte para 2,6-DMN, HF y BF3. Algunos ejemplos de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano y decano. Cuando se emplea disolvente, la cantidad de disolvente en masa es preferiblemente de 0,1 a 10 veces la del 2,6-DMN, más preferiblemente de 0,5 a 3 veces. El uso de disolvente suprime adicionalmente la polimerización (reacción secundaria), elevando el rendimiento de la producción. Sin embargo, si se usa una gran cantidad de disolvente, la eficacia de la reacción en términos de volumen disminuye, se requiere un exceso de energía para la separación del producto, deteriorando la unidad energética.

[0014] No se impone una limitación en particular en el formato de la formulación de la presente invención, siempre que la fase gaseosa y la fase líquida se mezclen lo suficiente mediante agitación. Pueden emplearse cualquiera de las formas por lotes, semicontinua, continua, etc. En lo sucesivo, se describirán los modos específicos de la forma por lotes, semicontinua y continua. Sin embargo, el formato de la formilación no se limita particularmente a las mismas.

[0015] En el modo por lotes, se suministran a un reactor el 2,6-DMN, una cantidad predeterminada de HF anhidro y una cantidad predeterminada de BF3, a un reactor, por ejemplo, un autoclave equipado con un agitador electromagnético. Mientras se agita el contenido, la temperatura del líquido se mantiene a entre 35 y 70°C. La presión del reactor se eleva hasta, por ejemplo, entre 0,5 y 3 MPa mediante el suministro de monóxido de carbono en el mismo. La presión se mantiene suministrando monóxido de carbono al mismo, y el contenido se mantiene a esa temperatura durante una hora, mediante lo que puede producirse el 2,6-DMNAL. La formación del 2,6-DMNAL puede confirmarse tomando una muestra de una porción del líquido producto de la reacción, vertiendo la porción en agua helada y analizando la capa de aceite formada mediante cromatografía de gases.
En el modo semicontinuo, se suministra una cantidad predeterminada de HF anhidro y una cantidad predeterminada de BF3 a un reactor, por ejemplo, un autoclave equipado con un agitador magnético. Mientras se agita el contenido, la temperatura del líquido se mantiene a entre 35 y 70°C. La presión del reactor se eleva hasta, por ejemplo, entre 0,5 y 3 MPa mediante el suministro de monóxido de carbono en el mismo. A continuación, según las necesidades, se suministra monóxido de carbono al reactor con objeto de mantener la presión. El 2,6-DMN disuelto en un disolvente se suministra al reactor durante una hora. La mezcla se mantiene en esas condiciones durante 20 minutos, mediante lo cual puede producirse el 2,6-DMNAL. La formación del 2,6-DMNAL puede confirmarse tomando una muestra de una porción del líquido producto de la reacción, vertiendo la porción en agua helada y analizando la capa de aceite formada mediante cromatografía de gases.
En un modo continuo, se suministra una alícuota de HF anhidro y una alícuota de BF3 a un reactor, por ejemplo, un autoclave equipado con un agitador electromagnético. Mientras se agita el contenido, la temperatura del líquido se mantiene a entre 35 y 70°C. La presión del reactor se eleva hasta, por ejemplo, entre 0,5 y 3 MPa mediante el suministro de monóxido de carbono en el mismo. A continuación, según las necesidades, se suministra monóxido de carbono al reactor con objeto de mantener la presión. El 2,6-DMN disuelto en un disolvente se suministra de forma continua al reactor. Las porciones remanentes de HF anhidro y BF3 son suministradas de forma continua o intermitente al reactor. La mezcla de reacción permanece en el reactor durante entre 1 y 5 horas. A continuación, la mezcla del líquido de reacción se descarga de forma continua en agua helada. Mediante un análisis por cromatografía de gases de la capa de aceite formada, puede confirmarse la formación del 2,6-DMNAL.

[0016] La mezcla de reacción líquida así obtenida es una disolución de HF que contiene un complejo formado

partir de 2,6-DMNAL y un catalizador de HF·BF3, y un complejo formado partir de 3,7-DMNAL y un catalizador de HF·BF3. Mediante calentamiento se escinde el enlace entre cada DMNAL y el catalizador de HF·BF3, mediante lo que el HF y el BF3 pueden separarse por evaporación y reciclarse. La descomposición térmica de los complejos se realiza a una velocidad máxima, de forma que se evite un daño por calor, una isomerización, etc. de los productos formados. Por lo tanto, la descomposición térmica de los complejos se realiza preferiblemente a reflujo con un disolvente tal como un hidrocarburo alifático saturado (por ejemplo, heptano) o un hidrocarburo aromático (por ejemplo, benceno), siendo el disolvente inerte para el catalizador de HF·BF3. El 2,6-DMNAL puede separarse de la mezcla de reacción líquida obtenida y purificarse mediante una técnica de purificación rutinaria para compuestos orgánicos, tal como destilación o cromatografía en columna.

Ejemplos

[0017] La presente invención se describirá a continuación con detalle mediante los ejemplos, que no debería interpretarse como que la invención se limita a los mismos. Notablemente, se emplearon las siguientes condiciones de análisis por cromatografía de gases.

[Condiciones del análisis por cromatografía de gases]

Cromatógrafo: GC-17A (producto de Shimadzu Corporation)
Columna empleada: HR-1, columna capilar (diámetro: 0,32 mm x longitud: 25 m, producto de Shinwa Chemical Industries Ltd.)
Condiciones del análisis: temperatura de entrada de 310°C y temperatura del detector de 310°C
Temperatura de la columna: de 100°C a 320°C, con un incremento a 5°C/min
Detector: detector de ionización de llama (FID)

[0018] Ejemplo 1

A un autoclave de 1.000 ml (hecho de SUS 316L) equipado con un termostato y un agitador electromagnético se añadieron 2,6-DMN (producto de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) (100,0 g, 0,64 mol), n-heptano (100,0 g), HF anhidro (320,2 g, 16,0 mol; 25 veces en moles de 2,6-DMN) y BF3 (47,8 g, 0,70 mol; aproximadamente 1,1 veces en moles de 2,6-DMN). La temperatura del líquido se mantuvo a 50°C con agitación del contenido. La presión del autoclave se elevó hasta 2 MPa mediante el suministro de monóxido de carbono en el mismo. Las condiciones (2 MPa y 50°C) se mantuvieron durante una hora. A continuación, la mezcla de reacción formada se recuperó y se vertió en agua helada, seguido de una neutralización, para formar así una capa de aceite. Mediante un análisis por cromatografía de gases de la capa de aceite, se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y el rendimiento del 3,7-DMNAL eran del 75,6%, del 45,5% y del 18,6% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 71,0/29,0), respectivamente.
El líquido así obtenido se rectificó mediante una columna de rectificación (etapas teóricas: 20), y se obtuvo una fracción principal (38,7 g) que contenía 2,6-DMNAL (71,0% en masa) y 3,7-DMNAL (28,0% en masa) (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 71,7/28,3) (rendimiento del 2,6-DMNAL 32,8%, pureza del 71,0%). Notablemente, la proporción entre isómeros no varió después de la destilación.

[0019] Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el HF anhidro (320,2 g, 16,0 mol) por HF anhidro (384,3 g, 19,2 mol; 30 veces en moles con respecto al 2,6-DMN). La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 66,0%, del 44,9% y del 8,3% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 84,4/15,6).

[0020] Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el HF anhidro (320,2 g, 16,0 mol) por HF anhidro (384,3 g, 19,2 mol; 30 veces en moles con respecto al 2,6-DMN) y la temperatura del líquido se mantuvo a 50°C durante 3 horas en lugar de a 50°C durante 1 hora. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 93,5%, del 48,8% y del 7,1% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 87,3/12,7).

[0021] Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque la temperatura del líquido se mantuvo a 60°C durante 1 hora en lugar de a 50°C durante 1 hora. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 84,2%, del 37,4% y del 6,1% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 85,9/14,1).

[0022] Ejemplo Comparativo 1

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el HF anhidro (320,2 g, 16,0 mol) por HF anhidro (42,3 g, 2,1 mol; aproximadamente 3,3 veces en moles con respecto al 2,6-DMN). La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3, 7-DMNAL eran del 80,9%, del 12,1% y del 25,2% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 32,4/67,6). Por lo tanto, cuando la cantidad de HF se redujo hasta menos de 5 veces en moles con respecto a la de 2,6-DMN, la proporción 3,7 excedía considerablemente los 30 mol%, y el rendimiento del 2,6-DMNAL disminuía.

[0023] Ejemplo Comparativo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque la temperatura del líquido se mantuvo a 25°C durante 3 horas en lugar de a 50°C durante 1 hora. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 77,0%, del 30,6% y del 37,4% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 45,0/55,0). Por lo tanto, cuando la temperatura de reacción se ajustaba a menos de 35°C, la proporción 3,7 excedía considerablemente los 30 mol%.

[0024] Ejemplo Comparativo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque la temperatura del líquido se mantuvo a 75°C durante 1 hora en lugar de a 50°C durante 1 hora. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 90,2%, del 10,3% y del 0,8% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 93,1/6,9). Por lo tanto, cuando la temperatura de reacción se ajustaba para que superara los 70°C, se subproducían grandes cantidades de compuestos con elevados puntos de ebullición, lo que reducía considerablemente el rendimiento del 2,6-DMNAL.

[0025] Ejemplo Comparativo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el BF3 (47,8 g, 0,70 mol) por BF3 (14,3 g, 0,21 mol; aproximadamente 0,33 veces en moles con respecto al 2,6-DMN). La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 33,6%, del 5,2% y del 13,5% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 27,8/72,2).
Por lo tanto, cuando la cantidad de BF3 se redujo hasta menos de 0,5 veces en moles con respecto a la del 2,6-DMN, el porcentaje de conversión del 2,6-DMN disminuía; el rendimiento del 2,6-DMNAL disminuía considerablemente, y la proporción 3,7 excedía considerablemente los 30 mol%.

[0026] Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque los materiales de partida de 2,6-DMN (100,0 g, 0,64 mol), n-heptano (100,0 g) y BF3 (47,8 g, 0,70 mol) se cambiaron por los de 2,6-DMN (50,0 g, 0,32 mol), n-heptano (50,0 g) y BF3 (23,9 g, 0,35 mol; aproximadamente 1,1 veces en moles con respecto al 2,6-DMN) (es decir, HF/2,6-DMN = aproximadamente 50 veces en moles) y la temperatura del líquido se mantuvo a 40°C durante 5 horas en lugar de a 50°C durante 1 hora. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 91,6%, del 45,2% y del 18,9% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 70,5/29,5).

[0027] Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el HF anhidro (320,2 g, 16,0 mol) por HF anhidro (128,1 g, 6,4 mol; 10 veces en moles con respecto al 2,6-DMN) y la temperatura del líquido se mantuvo a 50°C durante 3 horas en lugar de a 50°C durante 1 hora. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 96,3%, del 40,8% y del 17,4% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 70,1/29,9).

[0028] Ejemplo Comparativo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 6, excepto porque la temperatura del líquido se mantuvo a 10°C durante 5 horas en lugar de a 50°C durante 3 horas. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 89,7%, del 21,1% y del 60,1% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 26,0/74,0).
Cuando la reacción se realizó a 10°C, lo que entra en el intervalo de temperaturas de reacción empleadas generalmente en un procedimiento de reacción conocido que emplea un catalizador de HF·BF3, se alcanzó un elevado porcentaje de conversión del 2,6-DMN, pero el rendimiento del 2,6-DMNAL disminuyó, y la proporción 3,7

excedía considerablemente los 30 mol%.

[0029] Ejemplo Comparativo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 6, excepto porque la temperatura del líquido se mantuvo a -30°C durante 5 horas en lugar de a 50°C durante 3 horas. La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 21,5%, del 13,6% y del 7,3% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 65,0/35,0).
Cuando la reacción se realizó a -30°C, lo que entra en el intervalo de temperaturas de reacción empleadas generalmente en un procedimiento de reacción conocido que emplea un catalizador de HF·BF3, el porcentaje de conversión del 2,6-DMN disminuyó, y el rendimiento del 2,6-DMNAL disminuyó considerablemente.

[0030] Ejemplo Comparativo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 6, excepto porque se cambió el BF3 (47,8 g, 0,70 mol) por BF3 (295,2 g, 4,35 mol; aproximadamente 6,8 veces en moles con respecto al 2,6-DMN). La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 2,5%, del 1,1% y del 1,0% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL =54,0/46,0). Por lo tanto, cuando la reacción se realizó a -30°C, lo que entra en el intervalo de temperaturas de reacción empleadas generalmente en un procedimiento de reacción conocido que emplea un catalizador de HF·BF3, y la cantidad de BF3 excedía considerablemente las 3,5 veces en moles con respecto a la de 2,6-DMN, el porcentaje de conversión del 2,6-DMN disminuía considerablemente, y el rendimiento del 2,6-DMNAL disminuía considerablemente.

[0031] Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el BF3 (47,8 g, 0,70 mol) por BF3 (143,4 g, 2,10 mol; aproximadamente 3,3 veces en moles con respecto al 2,6-DMN). La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 58,5%, del 29,7% y del 10,2% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 74,4/25,6).

[0032] Ejemplo Comparativo 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto porque se cambió el BF3 (47,8 g, 0,70 mol) por BF3 (191,2 g, 2,82 mol; aproximadamente 4,4 veces en moles con respecto al 2,6-DMN La capa de aceite obtenida se analizó mediante cromatografía de gases. Como resultado se encontró que el porcentaje de conversión del 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL y del 3,7-DMNAL eran del 33,3%, del 11,5% y del 4,4% (2,6-DMNAL/3,7-DMNAL = 72,3/27,7).
Por lo tanto, cuando la cantidad de BF3 excedía ligeramente las 3,5 veces en moles con respecto a la de 2,6-DMN, el rendimiento del 2,6-DMNAL disminuía considerablemente.

Aplicabilidad industrial

[0033] El 2,6-dimetil-1-naftaldehído producido mediante el procedimiento de la presente invención es útil para materiales químicos industriales, materiales de partida de productos farmacéuticos, pesticidas, materiales funcionales ópticos, materiales funcionales electrónicos, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir 2,6-dimetil-1-naftaldehído mediante la formilación de 2,6-dimetilnaftaleno con monóxido de carbono, caracterizado porque la formilación se realiza en presencia de fluoruro de hidrógeno en una cantidad de 5 a 100 veces en moles y trifluoruro de boro en una cantidad de 0,5 a 3,5 veces en moles, con respecto al 2,6-dimetilnaftaleno, y a una temperatura de reacción de 35 a 70°C.

2. El procedimiento para producir 2,6-dimetil-1-naftaldehído según la reivindicación 1, en el que el fluoruro de hidrógeno tiene un contenido en agua del 0,1% o menos.

3. El procedimiento para producir 2,6-dimetil-1-naftaldehído según la reivindicación 1 o 2, en el que la formilación se realiza en presencia de heptano como disolvente, y la cantidad de disolvente en masa es de 0,1 a 10 veces la del 2,6-dimetilnaftaleno.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 8268990 A **[0003]**
- JP 50117737 A **[0003]**
- US 4460794 A **[0003]**
- JP 2001527054 A **[0008]**
- JP 6040958 A **[0008]**
- JP 9291045 A **[0008]**

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- **F. M. ASLAM ; P. H. GORE.** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I,* 1972, 892, 893 **[0003]**
- **L. E. HINKEL ; E. E. AYLING ; J. H. BEYNON.** *J. Chem. Soc.,* 1936, 339, 342 **[0003]**