

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 584**

51 Int. Cl.:

C07C 45/49 (2006.01)

C07C 47/546 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2012** **E 12763292 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015** **EP 2692717**

54 Título: **Método para producir 4,4'-diformildifenilalcano**

30 Prioridad:

31.03.2011 JP 2011077942

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.08.2015

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:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 543 584 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 4,4'-diformildifenilalcano

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano con alta pureza, que es útil como diversos materiales de partida químicos industriales y materiales de partida de producción de fármacos médicos, productos agroquímicos, materiales funcionales ópticos y materiales funcionales electrónicos.

10

Técnica anterior

Como método habitual para sintetizar un 4,4'-diformildifenilalcano, se ha conocido un método de formilación de un difenilalcano y monóxido de carbono con HF-SbF₅ como catalizador (véase la bibliografía de patente 1 y la bibliografía no de patente 1). Sin embargo, la bibliografía de patente 1 divulga que el rendimiento del compuesto de 4,4'-diformilo (que puede denominarse a continuación en el presente documento compuesto 4,4') es del 98%. La bibliografía no de patente 1 divulga que el rendimiento de un diformilo es del 97%, para la proporción de isómeros del compuesto 4,4' es de tan sólo aproximadamente el 92%.

15

20

La bibliografía no de patente 2 divulga que SbF₅ es un líquido viscoso, incoloro y transparente, y tiene una corrosividad considerablemente fuerte aunque no corroe el vidrio.

25

Se ha conocido un método de oxidación de [2.2]paraciclofano con oxígeno molecular con NOBF₄ (fluoroborato de nitrosonio) como catalizador en un disolvente de nitrometano/diclorometano (véase la bibliografía no de patente 3). Sin embargo, el uso de una gran cantidad del disolvente clorometano, que tiene una gran carga medioambiental, es difícil desde el punto de vista práctico, el rendimiento es de tan sólo el 30% y existe un problema en cuanto a la disponibilidad del material de partida.

30

LISTA DE REFERENCIAS**BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE**

Bibliografía de patente 1: Patente japonesa n.º 2.535.742

35

BIBLIOGRAFÍA NO DE PATENTE

Bibliografía no de patente 1: Tanaka, Mutsuo; Fujiwara, Masahiro; Xu, Qiang; Ando, Hisanori; Raeker, Todd J.; Journal of Organic Chemistry; vol. 63; n.º 13; (1998); págs. 4408-4412.

Bibliografía no de patente 2: Yoneda, Norihiko; Takahashi, Yukio; Fukuhara, Tsuyoshi; Tomita, Noboru; Suzuki, Akira; Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University; n.º 91 (1978); pág. 3 (pág. 55).

Bibliografía no de patente 3: Sankararaman, Seturaman; Hopf, Henning; Dix, Ina; Jones, Peter G.; European Journal of Organic Chemistry; n.º 15; (2000); págs. 2711-2716

40

Sumario de invención**PROBLEMA TÉCNICO**

El catalizador de HF-SbF₅ divulgado en la bibliografía de patente 1 tiene un problema en cuanto a la manipulación y es difícil de aplicar a métodos de producción usados industrialmente. Específicamente, SbF₅ tiene una naturaleza viscosa, y una bomba presenta cavitación (generación de burbujas) en la parte con una alta concentración del mismo, lo que impide un funcionamiento continuo estable.

45

50

SbF₅ no corroe el vidrio, pero tiene una fuerte higroscopicidad y genera fluoruro de hidrógeno (HF) a través de reacción intensa con agua, lo que puede corroer fácilmente el vidrio o similar. Por consiguiente, es imposible usar un recipiente de vidrio a menos que se manipule en un estado anhidro con suficiente cuidado. Además, SbF₅ no presenta la acción catalítica como tal, y por tanto generalmente se usa necesariamente en forma de un superácido en combinación con HF o ácido sulfúrico. Por tanto, un catalizador de HF-SbF₅ puede corroer el vidrio debido a la presencia de HF y por tanto es de manera desventajosa difícil de manipular.

55

Aunque la descomposición compleja de un sustrato y un catalizador se logra generalmente mediante el calor de un disolvente a reflujo, SbF₅ tiene un alto punto de ebullición de 141°C, lo que requiere el uso de una gran cantidad de un disolvente inerte que tiene un punto de ebullición superior a esa temperatura, y por tanto el coste de la fuente de calor aumenta de manera desventajosa.

Según el método divulgado en la bibliografía no de patente 1, el rendimiento de un compuesto de diformilo es de hasta el 97% tal como se describió anteriormente, pero la proporción de isómeros de un compuesto de 4,4'-diformilo (que puede denominarse a continuación en el presente documento compuesto 4,4') es de tan sólo aproximadamente el 92%, y la disolución de reacción contiene, como impurezas isoméricas, un compuesto de 2,2'-diformilo (que puede denominarse a continuación en el presente documento compuesto 2,2') a una proporción del 5% y un compuesto de 2,4'-diformilo (que puede denominarse a continuación en el presente documento compuesto 2,4') a una proporción del 3%. Las impurezas isoméricas tienen propiedades que son similares a las del compuesto 4,4' objetivo y son difíciles de separar mediante cristalización o similar, y las impurezas pueden alterar el valor de producto del mismo como material funcional óptico. Por consiguiente, la pureza (proporción de isómeros) del compuesto 4,4' en los isómeros que contienen el compuesto 4,4', el compuesto 2,2' y el compuesto 2,4' es preferiblemente alta.

Además, por ejemplo, la pureza del compuesto 4,4' (es decir, la pureza del compuesto 4,4' en el producto final) es preferiblemente del 90% o más cuando se usa un 4,4'-diformildifenilalcano como material funcional óptico. Sin embargo, aun cuando el compuesto 2,2' y el compuesto 2,4' se separan del compuesto 4,4' mediante cristalización en múltiples etapas o similar, no es un método económico a menos que los compuestos separados se usen eficazmente. Por consiguiente, hay una demanda de un método de síntesis selectivo eficaz de un 4,4'-diformildifenilalcano basándose en las condiciones de reacción.

En consecuencia, hay una demanda de establecer un método de producción usando un catalizador que resista el uso industrial.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción ventajoso industrialmente de un 4,4'-diformildifenilalcano que sea capaz de proporcionar una proporción de isómeros de un compuesto de 4,4'-diformilo del 95% o más.

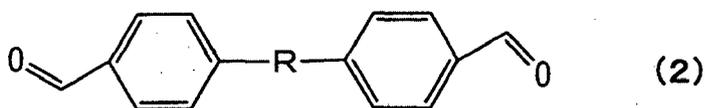
SOLUCIÓN AL PROBLEMA

El presente inventor ha encontrado que en un método de producción de un 4,4'-diformildifenilalcano a partir de un difenilalcano y monóxido de carbono, se obtiene un 4,4'-diformildifenilalcano con una alta proporción de isómeros mediante un método ventajoso industrialmente poniendo la temperatura de reacción dentro de un intervalo recomendado, usando fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro como catalizadores, y poniendo las proporciones de los catalizadores y el difenilalcano dentro de intervalos particulares, y por tanto se completó la presente invención. La presente invención se refiere a lo siguiente.

[1] Un método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano representado por la siguiente fórmula (2), que contiene formular un difenilalcano representado por la siguiente fórmula (1) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro, siendo la temperatura de reacción de la formilación de desde -50 hasta 5°C, usándose desde 5 hasta 30 mol de fluoruro de hidrógeno por 1 mol del difenilalcano, y usándose desde 1,5 hasta 5 mol de trifluoruro de boro por 1 mol del difenilalcano:



en la que R representa un grupo alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono,



en la que R representa un grupo alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

[2] El método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según el punto [1], en el que el difenilalcano es difeniletano, y el 4,4'-diformildifenilalcano es 4,4'-diformildifeniletano.

[3] El método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según el punto [1], en el que el difenilalcano es 1,3-difenilpropano, y el 4,4'-diformildifenilalcano es 4,4'-diformil-1,3-difenilpropano.

[4] El método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según uno cualquiera de los puntos [1] a [3], en el que se realiza cristalización tras la formilación.

[5] El método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según uno cualquiera de los puntos [1] a [4], en el que el 4,4'-diformildifenilalcano así producido tiene una pureza del 90% o más.

EFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

5 Según la presente invención, se proporciona un método de producción ventajoso industrialmente de un 4,4'-diformildifenilalcano que puede proporcionar una proporción de isómeros del compuesto de 4,4'-diformilo del 95% o más usando fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro como catalizador en las condiciones de formulación particulares.

10 La presente invención tiene los siguientes efectos ventajosos en comparación con el método habitual que usa un catalizador de HF-SbF₅.

15 SbF₅ es un líquido incoloro, viscoso y oleoso que tiene un punto de fusión de 8,3°C y un punto de ebullición de 141°C, tiene una fuerte higroscopicidad, genera HF a través de reacción intensa con agua, y corroe fácilmente el vidrio o similar, tal como se describió anteriormente. Por consiguiente, un equipo práctico que usa un sistema de catalizador de HF-SbF₅ se convierte en un procedimiento significativamente pesado que usa un equipo formado por una resina de flúor especial probada en laboratorios, o similar.

20 En la presente invención, por otro lado, no se necesita un procedimiento pesado de este tipo, y BF₃ está en forma de gas y por tanto es fácil de manipular y excelente desde el punto de vista práctico.

25 La naturaleza excelente desde el punto de vista práctico se describirá en detalle. El catalizador de HF-SbF₅ tiene una fuerza de ácido más alta que la del catalizador de HF-BF₃ según la presente invención, y por tanto se espera que no pueda usarse un recipiente de acero inoxidable para el mismo. Por consiguiente, puede ser necesario realizar investigaciones iniciales que incluyan evaluación del material para lograr el equipo práctico para el mismo, y por tanto puede haber diversos problemas en su aplicación práctica.

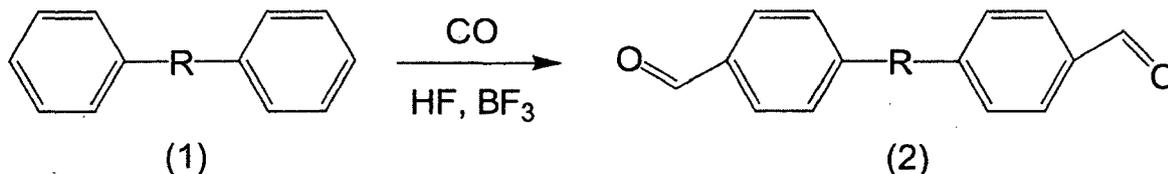
30 Por otro lado, el catalizador de HF-BF₃ según la presente invención tiene puntos excelentes desde el punto de vista práctico. Por ejemplo, (1) se han desarrollado equipos prácticos para el mismo cuya evaluación del material se ha realizado de diversas maneras, y (2) el uso del catalizador de HF-BF₃ permite un procedimiento en fase líquida homogénea.

35 Además, la presente invención es ventajosa en el método de recuperación del catalizador, en comparación con el catalizador de HF-SbF₅. En el catalizador de HF-SbF₅, HF se enfría necesariamente puesto que tiene un punto de ebullición de 20°C, mientras que SbF₅ se calienta necesariamente puesto que tiene un punto de fusión de 8,3°C. Por consiguiente, se considera que el sistema de catalizador puede tener problemas, tales como obstrucción y purga fuera del sistema, pero las condiciones de reacción y el método de recuperación de catalizador del sistema de HF-BF₃ en la presente invención se han establecido industrialmente, y por tanto el sistema de catalizador de la presente invención es superior en cuanto a la producción industrial.

40 **Descripción de realizaciones**

45 El método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano de la presente invención es un método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano representado por la siguiente fórmula (2) formilando un difenilalcano representado por la siguiente fórmula (1) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno (que puede denominarse a continuación en el presente documento HF) y trifluoruro de boro (que puede denominarse a continuación en el presente documento BF₃) como catalizadores, tal como se representa mediante la siguiente fórmula.

50 Según el método de producción, puede obtenerse un 4,4'-diformildifenilalcano a una proporción de isómeros, por ejemplo, del 95% o más del compuesto de 4,4'-diformilo a un rendimiento alto. HF y BF₃ usados como catalizadores tienen alta volatilidad y pueden recuperarse y volverse a usar. Por consiguiente, los catalizadores usados pueden no desecharse, y por tanto el método de producción es excelente en cuanto a la economía y reduce simultáneamente la carga medioambiental.



55 En las fórmulas (1) y (2), R representa un grupo alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

60 Los ejemplos del difenilalcano usado en la presente invención incluyen difenilmetano, difeniletano, 1,3-difenilpropano, 1,2-difenilpropano, 1,4-difenilbutano, 1,3-difenilbutano, 1,2-difenilbutano, 2,3-difenilbutano, 1,5-difenilpentano, 1,4-difenilpentano, 1,3-difenilpentano, 1,2-difenilpentano, 2,4-difenilpentano, 2,3-difenilpentano, 1,6-

difenilhexano, 1,5-difenilhexano, 1,4-difenilhexano, 1,3-difenilhexano, 1,2-difenilhexano, 2,5-difenilhexano, 2,4-difenilhexano, 2,3-difenilhexano o 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, y el método de producción del mismo no está particularmente limitado y puede ser un método de separación del mismo de un destilado de alquitrán o un destilado de petróleo, un método de acoplamiento de un haluro correspondiente usando un catalizador de níquel-cobre o un método de alquilación de una olefina correspondiente y un alquilbenceno correspondiente con un catalizador de sodio metálico.

En la presente invención, la temperatura de reacción de la formilación es de desde -50 hasta 5°C, preferiblemente desde -50 hasta -10°C, más preferiblemente desde -40 hasta -10°C y de manera adicionalmente preferible desde -35 hasta -25°C. Una temperatura de reacción que supere 5°C no se prefiere puesto que puede obtenerse como subproducto un producto de polimerización disminuyendo el rendimiento. Una temperatura inferior a -50°C no se prefiere puesto que la velocidad de formilación puede disminuir.

El tiempo de reacción es preferiblemente de desde 1 hasta 5 horas. Cuando el tiempo de reacción está en el intervalo, puede obtenerse una conversión de difenilalcano suficiente, y la posibilidad de deterioro de la eficacia debido al aumento del tamaño del equipo para garantizar el tiempo de residencia tiende a disminuir.

La cantidad de BF_3 con respecto al difenilalcano es de desde 1,5 hasta 5 mol, preferiblemente desde 2,5 hasta 5 mol, más preferiblemente desde 2,5 hasta 4 mol y de manera adicionalmente preferible desde 3 hasta 4 mol, por 1 mol del difenilalcano.

Cuando la cantidad de BF_3 es inferior a 1,5 mol, la reacción de formilación puede retrasarse. Cuando la cantidad de BF_3 supera 5 mol, no puede obtenerse una potenciación adicional en el rendimiento, pero los tamaños del reactor y el dispositivo de recuperación de BF_3 pueden aumentar, lo que no se prefiere desde el punto de vista de la eficacia de producción.

Preferiblemente, el HF usado en la presente invención es sustancialmente anhidro. La cantidad de HF con respecto al difenilalcano es de desde 5 hasta 30 mol, preferiblemente desde 10 hasta 30 mol, más preferiblemente desde 10 hasta 25 mol y de manera adicionalmente preferible desde 15 hasta 25 mol, por 1 mol del difenilalcano.

Cuando la cantidad de HF es inferior a 5 mol, la reacción de formilación puede no avanzar eficazmente. Cuando la cantidad de HF supera 30 mol, no pueden obtenerse una potenciación adicional en el rendimiento, pero los tamaños del reactor y el dispositivo de recuperación de HF pueden aumentar, lo que no se prefiere desde el punto de vista de la eficacia de producción.

En la presente invención, puede usarse un disolvente de reacción que disuelve el difenilalcano como material de partida y es inerte con respecto al difenilalcano y el HF- BF_3 , por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado, tal como hexano, heptano y decano. En este caso, puede impedirse adicionalmente que ocurra la reacción de polimerización para potenciar el rendimiento, pero el uso o no uso del mismo y la cantidad del mismo pueden seleccionarse apropiadamente puesto que el uso de una gran cantidad del disolvente puede provocar una disminución de la eficacia de volumen de la reacción y el deterioro del consumo energético unitario requerido para la separación.

El monóxido de carbono usado en la presente invención puede contener un gas inerte, tal como nitrógeno y metano, y preferiblemente tiene una presión parcial de monóxido de carbono de desde 0,5 hasta 5 MPa, y más preferiblemente desde 1 hasta 3 MPa.

Cuando la presión parcial de monóxido de carbono es de desde 0,5 hasta 5 MPa, la reacción de formilación puede avanzar suficientemente, y la cantidad del producto de reacción de monoformilación puede disminuir. Además, la aparición de las reacciones secundarias, tales como isomerización y polimerización, puede suprimirse para reducir la disminución del rendimiento. Además, también se prefiere desde el punto de vista de la eficacia de reacción y el coste.

El modo de reacción de la reacción de formilación en el método de la presente invención no está particularmente limitado siempre que incluya un método de agitación que sea capaz de mezclar suficientemente una fase líquida y una fase de gas, y puede emplearse cualquiera de un sistema discontinuo, un sistema semidiscontinuo y un sistema continuo.

En un sistema discontinuo, por ejemplo, se cargan un difenilalcano disuelto en un disolvente y cantidades recomendadas de HF y BF_3 anhidros en un autoclave equipado con un agitador electromagnético; se agita el contenido y se mantiene a una temperatura de líquido de desde -50 hasta 5°C; entonces se aumenta la presión con monóxido de carbono hasta desde 0,5 hasta 5 MPa; se mantiene la disolución de reacción a la presión y la temperatura de líquido durante desde 1 hasta 5 horas hasta que no se absorbe monóxido de carbono; entonces se coloca la disolución de reacción en hielo; y se recoge la fase oleosa y se analiza mediante cromatografía de gases, confirmando de ese modo la formación del 4,4'-diformildifenilalcano.

En un sistema semidiscontinuo, se cargan cantidades recomendadas HF y BF_3 anhidros en un autoclave equipado

con un agitador electromagnético; se agita el contenido y se ajusta a una temperatura de líquido de desde -50 hasta 5°C, que se mantiene constante; entonces se aumenta la presión con monóxido de carbono hasta desde 0,5 hasta 5 MPa; y se prepara monóxido de carbono para suministrarse para mantener la presión constante. Después de eso, se carga en el mismo un difenilalcano disuelto en un disolvente; tras la carga, se mantiene la disolución de reacción en ese estado durante desde 1 hasta 5 horas; entonces se coloca la disolución de reacción en hielo; y se recoge la fase oleosa y se analiza mediante cromatografía de gases, confirmando de ese modo la formación del 4,4'-diformildifenilalcano.

En un sistema continuo, se cargan cantidades recomendadas HF y BF₃ anhidros en un autoclave equipado con un agitador electromagnético; se agita el contenido y se ajusta a una temperatura de líquido de desde -50 hasta 5°C, que se mantiene constante; entonces se aumenta la presión con monóxido de carbono hasta desde 0,5 hasta 5 MPa; y se prepara monóxido de carbono para suministrarse para mantener la presión constante. Después de eso, se realiza la reacción semidiscontinua suministrando un difenilalcano disuelto en un disolvente. Posteriormente, también se suministran HF y BF₃ anhidros, y se retira de manera continua la disolución de producto de reacción a agua con hielo. El tiempo de residencia de la disolución de reacción en el autoclave es preferiblemente de desde 1 hasta 5 horas. Cuando el tiempo de residencia es de 1 hora o más, la reacción tiende a avanzar suficientemente, y cuando es de 5 horas o menos, la posibilidad de deterioro de la eficacia debido al aumento del tamaño del equipo para garantizar el tiempo de residencia tiende a disminuir.

La fase oleosa resultante se analiza mediante cromatografía de gases, confirmando de ese modo la formación del 4,4'-diformildifenilalcano.

El punto final de la reacción puede no estar particularmente limitado, y por ejemplo, el momento en el que se termina la absorción de monóxido de carbono puede designarse como punto final.

La disolución de producto de reacción obtenida a través de la reacción de formilación es una disolución en HF de un complejo de 4,4'-diformildifenilalcano-HF-BF₃, y el enlace entre el 4,4'-diformildifenilalcano y el HF-BF₃ se descompone mediante calentamiento para gasificar y separar HF y BF₃, que pueden recuperarse y volverse a usar. La operación de descomposición del complejo se realiza necesariamente tan rápido como sea posible para impedir que los productos experimenten deterioro por calor, isomerización, y similares. Para realizar la descomposición térmica del complejo rápidamente, se prefiere descomponer el complejo a reflujo, por ejemplo, de un disolvente que es inerte con respecto a HF-BF₃, tal como un hidrocarburo alifático saturado, por ejemplo, heptano, o un hidrocarburo aromático, por ejemplo, benceno.

Hay casos en los que la disolución procesada por descomposición térmica que se ha diluido con una gran cantidad de disolvente puede contener una ligera cantidad de HF. Por tanto se neutraliza la disolución y se enjuaga con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5% y entonces puede purificarse fácilmente retirando el difenilalcano como material de partida y un monoformildifenilalcano en un procedimiento de destilación y cristalización habitual, proporcionando de ese modo al 4,4'-diformildifenilalcano una pureza del 90% o más como producto.

En el caso en el que el complejo de 4,4'-diformildifenilalcano-HF-BF₃ se retira en agua con hielo, se añade al mismo un disolvente, tal como 4-metil-2-pentanona, 2,4-dimetil-3-pentanona, 2-etil-1-hexanol, 3-metil-3-octanol o dibutil éter, para disolver el 4,4'-diformildifenilalcano en forma de sólido, y entonces de neutraliza la disolución y se enjuaga con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5% y entonces se enjuaga con agua caliente a 50°C para disolver el producto en la fase oleosa. Después de eso, enfriando la fase oleosa hasta temperatura ambiente, se deposita el producto mientras que el material de partida sin reaccionar y el compuesto de monoformilo como producto intermedio permanecen en la fase oleosa, y el producto se purifica fácilmente mediante filtración. Por tanto, puede obtenerse un 4,4'-diformildifenilalcano con una pureza del 90% o más como producto final. En el caso en el que el producto tiene una proporción de isómeros baja tras la reacción, el producto puede someterse necesariamente a purificación mediante cristalización varias veces para proporcionar una pureza del 90% o más.

Ejemplos

El método de la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos a continuación, pero la presente invención no se limita a los ejemplos. Se realizaron las evaluaciones de las siguientes maneras.

(1) Condiciones de análisis mediante cromatografía de gases

Se realizó la cromatografía de gases usando un instrumento GC-17A, producido por Shimadzu Corporation, y como columna capilar HR-1 (0,32 mm de diámetro x 25 m), producida por Shinwa Chemical Industries Ltd. La condición de aumento de la temperatura fue de 5°C por min desde 100°C hasta 320°C.

(2) Proporción de isómeros, pureza del compuesto 4,4' y rendimiento aislado

Se analizó el producto mediante cromatografía de gases para obtener las proporciones de área del compuesto de monoformilo y los compuestos de diformilo (es decir, el compuesto 4,4, el compuesto 2,2' y el compuesto 2,4') del

producto, y se calcularon las proporciones de isómeros y la pureza del compuesto 4,4' mediante las siguientes expresiones.

$$\text{Proporción de isómeros (\%)} = (\text{compuesto 4,4'}) / ((\text{compuesto 4,4'}) + (\text{compuesto 2,2'}) + (\text{compuesto 2,4'})) \times 100$$

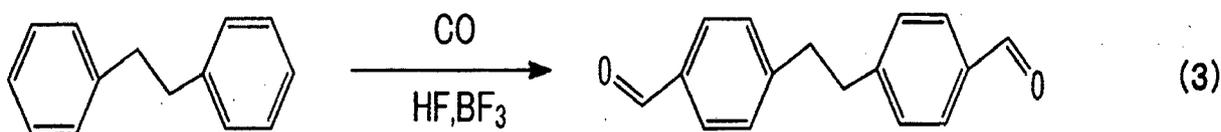
$$\text{Pureza del compuesto 4,4' (\%)} = (\text{compuesto 4,4'}) / ((\text{compuesto mono}) + (\text{compuesto 4,4'}) + (\text{compuesto 2,2'}) + (\text{compuesto 2,4'}) + \text{otros compuestos (LE + material de partida + HE)}) \times 100$$

En la expresión, LE significa los componentes que tienen un bajo punto de ebullición en comparación con el material de partida, y HE significa los componentes que tienen un alto punto de ebullición en comparación con el material de partida excepto por el compuesto de monoformilo y los compuestos de diformilo como producto.

$$\text{Rendimiento aislado (\% en moles)} = ((\text{cantidad recogida de 4,4'-diformildifenilalcano como producto}) / (\text{peso molecular de 4,4'-diformildifenilalcano})) / ((\text{cantidad cargada de difenilalcano como material de partida}) / (\text{peso molecular de difenilalcano como material de partida})) \times 100$$

Ejemplo 1

Producción de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano mediante formilación de difeniletano (véase la fórmula (3) a continuación)



Se cargaron 50,1 g (0,275 mol) de difeniletano (producido por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 50,1 g de n-heptano, 110,0 g (5,497 mol) de HF anhidro y 65,2 g (0,962 mol) de BF₃ en un autoclave de acero inoxidable, que estaba equipado con un agitador de impulsor articulado, tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de salida en la parte inferior, y tenía una camisa capaz de controlar la temperatura interna del mismo mientras se agitaba el contenido y se mantenía la temperatura de líquido a -30°C, se aumentaba la presión con monóxido de carbono hasta 2 MPa. Después de eso, se realizó la reacción mientras se mantenía la presión a 2 MPa y se mantenía la temperatura de líquido a -30°C durante 1 hora, y entonces se colocó la disolución de producto de reacción en hielo y se neutralizó. Se analizó la materia sólida obtenida a través de la neutralización mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 99,4%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 23,6%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 72,9% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 96,6%.

Se añadieron 300 g de 4-metil-2-pentanona a la materia sólida así obtenida, y se neutralizó la disolución resultante una vez con 100 ml de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5% y se enjuagó dos veces con 100 ml de agua caliente a 50°C para disolver el producto en la fase oleosa. Entonces se enfrió espontáneamente la fase oleosa hasta temperatura ambiente para depositar una materia sólida, que se recogió mediante filtración, proporcionando de ese modo 35,1 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano del 95,7% (rendimiento aislado: 53,5%, base de difeniletano).

Ejemplo 2

Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió el tiempo de reacción a 3 horas. Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 99,6%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 10,9%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 84,2% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 95,8%. Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 46,6 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano del 95,5% (rendimiento aislado: 71,2%, base de difeniletano).

Ejemplo 3

Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió la cantidad cargada de BF₃ a 46,6 g (0,687 mol). Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 76,1%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 18,0%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 55,9% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 96,2%. Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 20,4 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano del 95,3% (rendimiento aislado: 31,2%, base de difeniletano).

Ejemplo 4

5 Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto porque se cambió la cantidad cargada de HF anhidro a 82,5 g (4,123 mol). Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 75,4%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 21,1%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 52,1% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 96,3%. Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 17,8 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano del 95,1% (rendimiento aislado: 27,1%, base de difeniletano).

Ejemplo 5

15 Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se cambió la temperatura de reacción a 0°C. Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 98,7%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 53,1%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 42,1% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 95,5%. Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 11,8 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza del 92,4% (rendimiento aislado: 18,0%, base de difeniletano).

25 El rendimiento disminuyó debido a la alta temperatura de reacción, y 4-formil-1,2-difeniletano como producto intermedio contaminó el producto, no pudiendo proporcionar de ese modo 4,4'-diformil-1,2-difeniletano que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano del 95% o más.

Ejemplo 6

30 Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se cambió la cantidad cargada de HF anhidro a 41,3 g (2,060 mol). Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 65,2%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 25,8%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 37,8% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 96,6%.

35 Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 9,4 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano del 94,6% (rendimiento aislado: 14,3%, base de difeniletano).

40 La pureza fue baja debido a la pequeña cantidad de HF usada.

Ejemplo 7

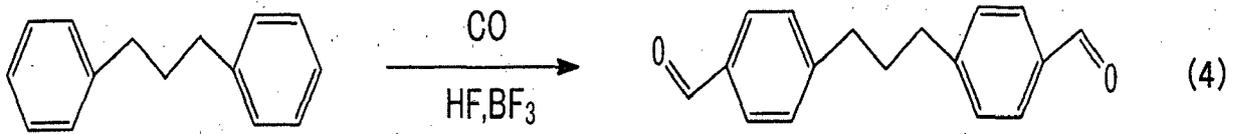
45 Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto porque se cambió la cantidad cargada de BF_3 a 37,3 g (0,549 mol). Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de difeniletano fue del 58,2%, el rendimiento de 4-formil-1,2-difeniletano fue del 15,0%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 40,9% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,2-difeniletano fue del 96,1%.

50 Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 11,0 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza del 94,8% (rendimiento aislado: 16,7%, base de difeniletano).

55 La pureza fue baja debido a la pequeña cantidad de BF_3 usada.

Ejemplo 8

60 Producción de 4,4'-diformil-1,3-difenilpropano mediante formilación de 1,3-difenilpropano (véase la fórmula (4) a continuación)



5 Se realizaron la reacción de formilación y el tratamiento de la disolución de producto de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usaron 54,0 g (0,275 mol) de 1,3-difenilpropano (producido por Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) como material de partida. Se analizó la materia sólida así obtenida mediante cromatografía de gases para obtener los resultados de la reacción, lo que reveló que la conversión de 1,3-difenilpropano fue del 97,2%, el rendimiento de 4-formil-1,3-difenilpropano fue del 2,7%, el rendimiento de 4,4'-diformil-1,3-difenilpropano fue del 91,0% y la proporción de isómeros de 4,4'-diformil-1,3-difenilpropano fue del 97,4%. Se realizó la purificación mediante cristalización de la misma manera que en el ejemplo 1, proporcionando de ese modo 59,1 g de una materia sólida blanca que tenía una pureza de 4,4'-diformil-1,3-difenilpropano del 97,3% (rendimiento aislado: 85,1%, base de difenilpropano).

10

Las condiciones de reacción, los resultados de la reacción y los resultados finales de los ejemplos se muestran a continuación.

Tabla 1

Ejecución	Condición de reacción			Resultados de la reacción								Resultados finales			
	Tiempo	Temperatura	HF/ difencil- alcano	BF ₃ / difencil- alcano	LE	Material de partida	Com- puesto mono	Com- puesto 2,2'	Com- puesto 2,4'	Com- puesto 4,4'	HE	Conver- sión	Proporción de isómeros de com- puesto 4,4'	Resul- tado aislado	Pureza de com- puesto 4,4'
	h	°C	proporción molar	proporción molar		(% mediante CG)								(% en moles)	(%)
Ejemplo 1	1	-30	20,0	3,5	0,0	0,6	23,6	2,2	0,4	72,9	0,2	99,4	96,6	53,5	95,7
Ejemplo 2	3	-30	20,0	3,5	0,0	0,4	10,9	3,2	0,5	84,2	0,8	99,6	95,8	71,2	95,5
Ejemplo 3	1	-30	20,0	2,5	0,0	23,9	18,0	1,9	0,3	55,9	0,1	76,1	96,2	31,2	95,3
Ejemplo 4	1	-30	15,0	2,5	0,0	24,6	21,1	1,7	0,3	52,1	0,2	75,4	96,3	27,1	95,1
Ejemplo 5	1	0	15,0	2,5	0,0	1,3	53,1	1,3	0,7	42,1	1,5	98,7	95,5	18,0	92,4
Ejemplo 6	1	-30	7,5	2,5	0,1	34,8	25,8	1,1	0,2	37,8	0,2	65,2	96,6	14,3	94,6
Ejemplo 7	1	-30	15,0	2,0	0,1	41,8	15,0	1,4	0,2	40,9	0,5	58,2	96,1	16,7	94,8
Ejemplo 8	1	-30	20,0	3,5	0,3	2,8	2,7	2,3	0,2	91,0	0,8	97,2	97,4	85,1	97,3

Aplicabilidad industrial

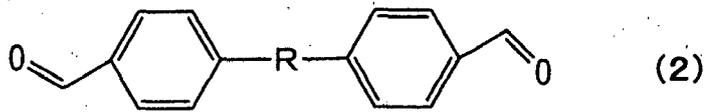
5 Un 4,4'-diformildifenilalcano que se obtiene mediante el método ventajoso industrialmente según la presente invención tiene una proporción de isómeros del 95% o más y proporciona un compuesto de 4,4'-diformilo con una alta pureza aislada sólo mediante cristalización una vez, y por tanto el 4,4'-diformildifenilalcano es útil como diversos materiales de partida químicos industriales y materiales de partida de producción de fármacos médicos, productos agroquímicos, materiales funcionales ópticos y materiales funcionales electrónicos.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano representado por la siguiente fórmula (2), que comprende formular un difenilalcano representado por la siguiente fórmula (1) con monóxido de carbono en presencia de fluoruro de hidrógeno y trifluoruro de boro, siendo la temperatura de reacción de la formilación de desde -50 hasta 5°C, usándose desde 5 hasta 30 mol de fluoruro de hidrógeno por 1 mol del difenilalcano, y usándose desde 1,5 hasta 5 mol de trifluoruro de boro por 1 mol del difenilalcano:



10 en la que R representa un grupo alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono,



15 en la que R representa un grupo alcanodiilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

2. Método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según la reivindicación 1, en el que el difenilalcano es difeniletano, y el 4,4'-diformildifenilalcano es 4,4'-diformildifeniletano.
- 20 3. Método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según la reivindicación 1, en el que el difenilalcano es 1,3-difenilpropano, y el 4,4'-diformildifenilalcano es 4,4'-diformil-1,3-difenilpropano.
4. Método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se realiza cristalización tras la formilación.
- 25 5. Método para producir un 4,4'-diformildifenilalcano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el 4,4'-diformildifenilalcano así producido tiene una pureza del 90% o más.