

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 112**

51 Int. Cl.:

C07C 45/38 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

C07C 45/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2009 E 09715510 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2257514**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de carbonilo olefínicamente insaturados mediante deshidrogenación oxidativa de alcoholes**

30 Prioridad:

28.02.2008 DE 102008011767

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

17.02.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LIMBACH, MICHAEL;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
ABDALLAH, RADWAN;
MÄURER, TORSTEN y
JOHANN, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

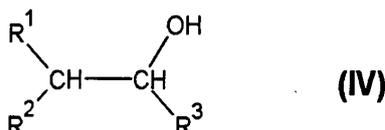
Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 560 112 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).



5 y R³, R⁴, R⁵ y R⁶ respectivamente pueden representar independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo C₁ - C₁₈, un grupo cicloalquilo C₅ - C₁₈ eventualmente sustituido o un grupo arilo C₆ - C₁₈ eventualmente sustituido, pudiendo estar sustituidos los átomos de anillo de los grupos cicloalquilo y arilo parcialmente por heteroátomos seleccionados de N, O y S, mediante deshidrogenación oxidativa de alcoholes de fórmula general IV en atmósfera que contiene oxígeno



10 en la que R¹ y R² pueden tener los significados mencionados anteriormente, en un catalizador que contiene oro, estando soportado el catalizador que contiene oro, que contiene oro o mezclas de oro y metales nobles seleccionados de Cu, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, W o Os y la reacción se realiza en un intervalo de temperatura de 50 °C a 240 °C en presencia de aire, peróxido de hidrógeno o un gas o una mezcla de gases con un contenido de oxígeno del 7-30 % en volumen como atmósfera que contiene oxígeno, usándose como material de soporte óxido de aluminio, un aluminosilicato o una hidrotalcita o sus mezclas.

15 Pueden deducirse formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención de la siguiente descripción y las reivindicaciones dependientes.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse compuestos de carbonilo olefinicamente insaturados de fórmula general I, en la que en esta fórmula R¹ representa hidrógeno y R² representa un resto de fórmula II o R¹ y R² juntos significan un resto de fórmula general III.

20 Los sustituyentes R³, R⁴, R⁵ y R⁶ en la fórmula general I a III representan a este respecto independientemente entre sí respectivamente hidrógeno, un grupo alquilo C₁ - C₁₈, un grupo cicloalquilo C₅ - C₁₈ eventualmente sustituido o un grupo arilo C₆ - C₁₈ eventualmente sustituido. Como sustituyentes en los grupos cicloalquilo o arilo se tienen en cuenta preferentemente restos alquilo C₁ - C₆ o restos alcoxilo C₁ - C₆. A modo de ejemplo se mencionan para alcoholes de fórmula general IV 3-buten-1-ol, 3-penten-1-ol, 3-metilbut-3-en-1-ol, 3-metilbut-2-en-1-ol, 1-penten-4-ol, 3-hexen-1-ol, 3-metilpent-3-en-1-ol, 3-etilbut-3-en-1-ol, 2-metilhex-1-en-5-ol, 2-metilhex-1-en-4-ol, 2-fenilbut-1-en-4-ol, 4-metilpent-3-en-1-ol y 2-ciclohexilbut-1-en-4-ol. El alcohol de fórmula IV especialmente preferente es 3-metilbut-3-en-1-ol, también conocido con el nombre trivial isoprenol. También puede usarse preferentemente 3-metilbut-2-en-1-ol, conocido por el experto con el nombre trivial prenol.

Los alcoholes de fórmula IV se conocen y se han descrito en la bibliografía con respecto a su preparación.

30 Según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse mezclas de distintos alcoholes de fórmula IV o los correspondientes alcoholes puros como compuestos de partida.

35 Ha resultado ventajoso el uso de mezclas de 3-metilbut-3-en-1-ol (isoprenol) y 3-metilbut-2-en-1-ol (prenol). En principio puede usarse cualquier proporción de mezcla discrecional de estos alcoholes, en vista de las selectividades de prenal máximas ha resultado especialmente buena una proporción de 1:1 a 1:2 (isoprenol/prenol, mol/mol). Con el uso de isoprenol puro, prenol u otras proporciones de mezcla de los mismos entre sí se ajusta durante la reacción en algunos casos en primer lugar la proporción mencionada de aproximadamente 1:2 (isoprenol/prenol, mol/mol) en condiciones oxidativas. Como sustrato preferente para la reacción de oxidación que se usa entonces no sirve isoprenol, tal como era de esperar según el estado de la técnica, sino el propio prenol, que se forma probablemente mediante isomerización.

40 De acuerdo con la invención se realiza la deshidrogenación oxidativa a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 240 °C, preferentemente en el intervalo de 100 °C a 200 °C y de manera especialmente preferente en el intervalo de 100 °C a 150 °C. En la bibliografía se realizan deshidrogenaciones oxidativas de correspondientes alcoholes por regla general a temperaturas por encima de 300 °C (véanse los documentos EP-A 244 632 y EP-A 881 206), lo que alberga en vista de estas altas temperaturas de reacción el riesgo de reacciones secundarias y degradación de los productos de partida como también de los productos de reacción deseados. Las temperaturas más bajas según el procedimiento de acuerdo con la invención representan con respecto a esto una ventaja considerable y técnicamente relevante.

De acuerdo con la invención se realiza la reacción en una atmósfera que contiene oxígeno, es decir por ejemplo con un gas que contiene oxígeno como agente oxidante. Como agente oxidante correspondiente pueden usarse a este respecto gases o mezclas de gases con un contenido de oxígeno en el intervalo del 7-30 % en peso,

preferentemente del 9-18 % en peso. También puede usarse aire como medio de oxidación fácilmente accesible. Como alternativa es adecuado también peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

De acuerdo con la invención se usa como catalizador soportado, es decir aplicado sobre un soporte un catalizador soportado que contiene oro o un correspondiente catalizador que además de oro puede contener aún otro metal noble seleccionado de Cu, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, W o Os. Mediante el uso de oro o mezclas de oro y otros metales nobles puede realizarse la deshidrogenación oxidativa a temperaturas claramente más bajas que las descritas hasta ahora en el estado de la técnica. En particular en la preparación preferente de 3-metilbut-2-en-1-al pueden realizarse temperaturas de reacción inferiores a 150 °C, lo que es ventajoso para la calidad del producto y hace retroceder las reacciones secundarias indeseadas.

La proporción molar de oro con respecto a los otros metales nobles no está sujeta a este respecto a ninguna limitación especial y puede seleccionarse libremente.

Con el uso de 3-metilbut-3-en-1-ol (isoprenol) como alcohol de fórmula IV ha dado buen resultado el uso de catalizadores soportados que contienen además de oro un metal noble seleccionado de Pd, Pt o Ru. Estos catalizadores soportados catalizan la isomerización de isoprenol para dar prenol (3-metilbut-2-en-1-ol), que puede hacerse reaccionar entonces para dar 3-metilbut-2-en-1-al, sin que se requiera una etapa de isomerización posterior (de 3-metilbut-3-en-1-al a 3-metilbut-2-en-1-al).

El contenido de metal noble de los catalizadores soportados que se usaron en el procedimiento de acuerdo con la invención no está sujeto en sí a ninguna limitación especial y puede encontrarse en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente en el intervalo del 0,4 % al 5 % en peso y de manera especialmente preferente en el intervalo del 0,6 % al 3 % en peso.

Como material de soporte para el catalizador se usan en el contexto de la presente invención óxido de aluminio, un aluminosilicato o una hidrotalcita o sus mezclas. En particular óxidos de aluminio e hidrotalcitas han resultado ventajosos en algunos casos.

Igualmente, el experto conoce en sí procedimientos para la preparación de materiales de soporte adecuados y éstos se han descrito en la bibliografía. Solo a modo de ejemplo se remite en este caso para la preparación de hidrotalcitas como materiales de soporte a Cavani *et al.*, Catal. Today, 1991, 11, páginas 173 y siguientes.

Por hidrotalcita se entiende a este respecto generalmente un material de capas con la fórmula química $[M(II)_1 - \square M(III)_x(OH)_2]^{x+} [A_{n/x}]^{n-} m H_2O$. A este respecto, M(II) representa un metal divalente, M(III) representa un metal trivalente, A es un anión incorporado en la red, m representa el número de moléculas de agua incorporadas y x representa la proporción molar $M(II)/[M(II) + M(III)]$. Habitualmente se encuentra x en el intervalo de 0,2 a 0,33, lo que corresponde a proporciones molares de M(II) a M(III) en el intervalo de 2 a 4. Como metal divalente se mencionan en este caso por ejemplo Mg, Fe, Ni, Co, Zn y Mn, como metal trivalente Al, Ga, In, Co y Mn. La posibilidad de la presencia simultánea de varios metales divalentes o trivalentes en distintas proporciones molares aumenta la variedad estructural de las hidrotalcitas adecuadas.

Como minerales del grupo de hidrotalcita se mencionan en este caso solo a modo de ejemplo manasseita, piroaurita, sjögrenita, stichtita, barbertonita, desautelsita, meixnerita o tacovita, que están descritos en la bibliografía y el experto conoce su composición. Una hidrotalcita preferente tiene la composición $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \square 4 H_2O$.

La hidrotalcita se usa debido a su capacidad de unir ácidos mediante la emisión gradual de hidróxido de aluminio, de manera variada en la industria y como fármaco.

Las variantes preferentes de óxido de aluminio son óxidos de aluminio básicos o aluminosilicatos, tal como se conocen igualmente por el experto y se describen en la bibliografía.

La preparación de los catalizadores soportados usados de acuerdo con la invención puede realizarse según procedimientos en sí conocidos por el experto y descritos en la bibliografía. Así se describe por ejemplo en el documento EP-A 172 565 o el documento EP-A 357 292 un procedimiento para la preparación de catalizadores de plata soportados, que puede usarse de manera correspondientemente adaptada también para la preparación de los catalizadores de la presente invención. Adicionalmente se menciona en este caso la preparación de los catalizadores de soporte usados en el procedimiento de acuerdo con la invención a través del denominado procedimiento de proyección a la llama (descripción de la tecnología por ejemplo en Army Engineering Manual EM 1110-2-3401) o sin embargo una preparación en cumplimiento con el procedimiento descrito en Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 47, 138-141.

Debido al modo de preparación más sencilla se prefieren catalizadores según el procedimiento descrito en la última cita bibliográfica.

En la preparación preferente de acuerdo con la invención de 3-metilbut-2-en-1-al, tras la deshidrogenación oxidativa se somete la mezcla de reacción producida de 3-metilbut-2-en-1-al y 3-metilbut-3-en-1-al de manera en sí conocida a una isomerización en condiciones básicas para obtener el producto final deseado 3-metilbut-2-en-1-al. Los

correspondientes procedimientos para ello se conocen por el experto y están descritos en la bibliografía.

5 Sorprendentemente ha resultado que esta etapa de isomerización separada descrita anteriormente puede suprimirse en el procedimiento de acuerdo con la invención con el uso de materiales de soporte básicos como soporte para el catalizador, dado que en este caso se produce el producto final deseado 3-metilbut-2-en-1-al sin etapas de isomerización separadas. De acuerdo con esto se usan preferentemente catalizadores de este tipo con materiales de soporte básicos en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos representan formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención y sirven para la explicación adicional de la invención.

Ejemplo 1:

10 Preparación de un catalizador soportado adecuado para el procedimiento de acuerdo con la invención sobre hidrotalcita como soporte

15 En un matraz redondo de 2000 ml con agitador elevado y refrigerador con reflujo se añadió lentamente a una disolución de NaOH (18,6 g, 465 mmol) y Na₂CO₃ (14,2 g, 134 mmol) en agua (130 ml) una disolución de MgCl₂ x 6 H₂O (31,2 g, 154 mmol) y AlCl₃ x 6 H₂O (12,3 g, 51 mmol) en agua (1000 ml) a temperatura ambiente. Entonces se agitó la mezcla de reacción a 65 °C durante la noche. El residuo se filtró, se lavó con agua hasta obtener la neutralidad y se secó a 110 °C.

20 En un matraz de 500 ml con agitador elevado y refrigerador con reflujo se añadió lentamente a una disolución de AuCl₃ (140 mg) en agua (300 ml) hidrotalcita (3,98 g de la reacción anterior) a temperatura ambiente y se agitó durante 12 h a 60 °C. El residuo se filtró, se lavó con agua hasta que el pH fue neutro y se secó a temperatura ambiente durante 12 h. El contenido de oro del catalizador así obtenido ascendía al 1,50 % en peso.

Ejemplo 2:

Preparación de un catalizador soportado sobre óxido de aluminio como soporte

25 En un aparato agitador cerrado se disolvió ácido áurico (3,41 g) en agua (1000 ml) y se agitó durante 15-20 min. La disolución se calentó hasta 70 °C y se ajustó el pH con fuerte agitación con una disolución de NaOH 0,5 N (86,5 g, 43,3 mmol). Entonces se añadió Al₂O₃ (50 g) y se agitó durante 1 h a 70 °C. La disolución de reacción se enfrió, se filtró y se lavó. El agua se separó a vacío, se secó el catalizador y se calcinó. El contenido de oro del catalizador así obtenido ascendía al 0,98 % en peso.

Ejemplo 3:

Oxidación de isoprenol para dar prenal según el procedimiento de acuerdo con la invención

30 En un matraz redondo con refrigerador con reflujo se añadió a una disolución de isoprenol (550 mg, 6,4 mmol) en *p*-xileno (25 ml) el catalizador (510 mg, 1,5 % en peso de Au/hidrotalcita), se superpuso aire sobre la reacción a 130 °C y se agitó durante 6 h. La filtración del catalizador dio como resultado 16,8 g de un líquido amarillo de la siguiente composición: 1,63 % en peso de prenal (3-metilbut-2-en-1-al, 3,27 mmol), 1,42 % en peso de isoprenol (2,79 mmol), que corresponde a una conversión del 56,4 %, una selectividad del 88,1 % y un rendimiento del 51,1 %.

Ejemplo 4:

Preparación de prenal con un catalizador de soporte sobre base de óxido de aluminio

40 En las condiciones descritas anteriormente se hicieron reaccionar Au/Al₂O₃ (0,98 % en peso, 5,12 g) e isoprenol (17,2 g, 198 mmol) en *p*-xileno (80 ml) a 110 °C. La filtración del catalizador dio como resultado 92,5 g de un líquido amarillo de la siguiente composición: 3,29 % en peso de prenal (36,2 mmol), 14,3 % en peso de isoprenol (157,3 mmol), que corresponde a una conversión del 21,3 %, una selectividad del 85,1 % y un rendimiento del 18,1 %.

ES 2 560 112 T3

carbonilo olefínicamente insaturados de fórmula general I en presencia de aire, peróxido de hidrógeno o un gas o una mezcla de gases con un contenido de oxígeno del 7 % al 30 % en volumen a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 240 °C, usándose como material de soporte óxido de aluminio, un aluminosilicato o una hidrotalcita o sus mezclas.