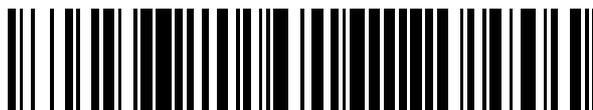


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 177**

51 Int. Cl.:

C07C 45/62 (2006.01)

C07C 49/303 (2006.01)

C07C 49/313 (2006.01)

C07C 49/337 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2010 PCT/JP2010/066078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11034144**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2010 E 10817257 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2479163**

54 Título: **Procedimiento para producir ciclohexil alquil cetonas**

30 Prioridad:

18.09.2009 JP 2009217202

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

28.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NISHIUCHI, JUNYA

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 592 177 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 para producir ciclohexil alquil cetonas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción excelente en cuanto a la selectividad para cetonas alifáticas saturadas que tienen un anillo de ciclohexano (ocasionalmente abreviadas como ciclohexil alquil cetonas) útiles como diversos materiales de partida en la química industrial y como materiales de partida para la producción de medicamentos, productos químicos para la agricultura, materiales funcionales ópticos y materiales funcionales electrónicos.

Técnica anterior

15 Hasta ahora, como procedimiento para producir ciclohexil alquil cetonas, se conoce un procedimiento de obtención de las mismas a partir de un reactivo de Grignard sintetizado a partir de bromociclohexenos y un cloruro de ácido graso (véase el documento no de patente 1). También se conoce un procedimiento de obtención de las mismas mediante síntesis de ciclohexanocarbonitrilo seguido por hacerlo reaccionar de manera similar con etilbromomagnesio (véase el documento no de patente 2). Sin embargo, la técnica anteriormente mencionada de la técnica anterior tiene algunos problemas en cuanto a que el procedimiento es demasiado largo y la eliminación de residuos tales como sales de metales y otros es difícil. Además, en el caso en el que se hidrogena una cetona aromática con hidrógeno a presión según la técnica de la técnica anterior (véase el documento no de patente 3), el procedimiento implica un inconveniente en cuanto a que no se sintetizan ciclohexil alquil cetonas sino alcoholes alifáticos o alquilociclohexanos como resultado de la reducción del grupo carbonilo. Además, el documento de patente 1 describe un procedimiento de producción de una ciclohexil alquil cetona en el que el grupo ciclohexilo tiene un sustituyente alquilo, como resultado de la hidrogenación de una fenil alquil cetona en la que el grupo fenilo tiene un sustituyente alquilo; sin embargo, el rendimiento en este procedimiento es de aproximadamente el 30 % y es bajo.

Documentos de la técnica anterior

30

Documentos de patente

Documento de patente 1: Documento JP-A 61-260032

Documentos no de patentes

Documento no de patente 1: Rouzaud J. *et al.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 2908-2916

Documento no de patente 2: Doucet, Rumpf, Bull. Soc. Chim. Fr., 1954, 610-613

40

Documento no de patente 3: Elwin E. Harris, James D'lanni y Homer Adkins, J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 1467-1470

Sumario de la invención

45

Problemas que debe resolver la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento superior desde el punto de vista industrial para producir ciclohexil alquil cetonas, que resuelva los problemas en la reducción en el procedimiento y en la eliminación de residuos tales como metales y otros y que tenga una alta selectividad en la hidrogenación nuclear.

50

Medios para resolver los problemas

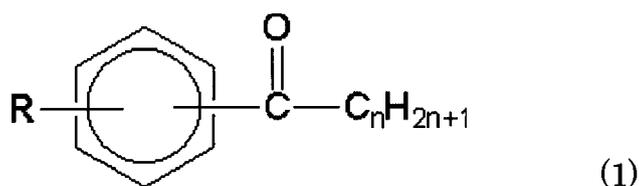
Los autores de la presente invención han estudiado con diligencia un procedimiento superior desde el punto de vista industrial para producir ciclohexil alquil cetonas y como resultado, han encontrado que, cuando se somete a hidrogenación nuclear una cetona aromática con hidrógeno a presión en presencia de un catalizador que porta un átomo de rutenio, después puede producirse una ciclohexil alquil cetona al tiempo que se mantiene la estructura del grupo carbonilo en la misma y han obtenido la presente invención.

55

60 Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una cetona alifática saturada, en el que una cetona aromática representada por una fórmula general (1) se somete a hidrogenación nuclear con hidrógeno a presión y en presencia de un disolvente a una temperatura desde 20 hasta 120 °C, en presencia de un catalizador que porta desde el 0,1 hasta el 20 % en peso de un átomo de rutenio sobre el portador, produciendo así una ciclohexil alquil cetona representada por una fórmula general (2).

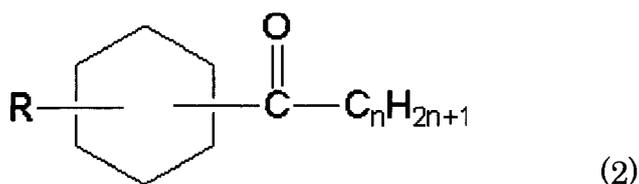
65

[Fórmula química 1]



(En la fórmula general (1), n indica un número entero desde 1 hasta 3; R representa un grupo hidroxilo, un grupo fenilo, un grupo alquilo que tiene 1 átomo de carbono, o un grupo acilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono).

[Fórmula química 2]



(En la fórmula general (2), n indica un número entero desde 1 hasta 3; R representa un grupo hidroxilo, un grupo ciclohexilo, un grupo alquilo que tiene 1 átomo de carbono, o un grupo acilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono).

15 Ventaja de la invención

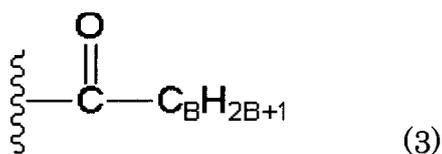
Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse una ciclohexil alquil cetona en un procedimiento ventajoso desde el punto de vista industrial que tiene una alta selectividad en la hidrogenación nuclear.

20 Modo de llevar a cabo la invención

[Cetona aromática]

La cetona aromática que va a usarse como material de partida en la invención es un compuesto aromático disustituido, en el que, tal como se muestra mediante la fórmula general (1), un grupo hidroxilo, un grupo fenilo, un grupo alquilo que tiene 1 átomo de carbono o un grupo acilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono se une al grupo aromático como R, además del grupo acilo que se une al mismo. Como R, se prefiere un grupo hidroxilo, un grupo fenilo o un grupo acilo representado por la siguiente fórmula general (3), desde el punto de vista de la selectividad que proporciona el producto previsto sin hidrogenación en el grupo acilo.

[Fórmula química 3]



(En la fórmula general (3), B indica un número entero desde 1 hasta 3).

En la fórmula general (1), n es un número entero desde 1 hasta 3 y desde el punto de vista de la manipulación del compuesto en el procedimiento, n es preferiblemente 1 o 2.

Como cetona aromática representada por la fórmula general (1), específicamente, pueden mostrarse a modo de ejemplo p-hidroxiacetofenona, m-hidroxiacetofenona, o-hidroxiacetofenona, p-hidroxipropiofenona, m-hidroxipropiofenona, o-hidroxipropiofenona, p-hidroxibutirofenona, m-hidroxibutirofenona, o-hidroxibutirofenona, p-hidroxiisobutirofenona, m-hidroxiisobutirofenona, o-hidroxiisobutirofenona, 2-acetilbifenilo, 3-acetilbifenilo, 4-acetilbifenilo, 2-propionilbifenilo, 3-propionilbifenilo, 4-propionilbifenilo, p-fenilbutirofenona, m-fenilbutirofenona, o-fenilbutirofenona, p-fenilisobutirofenona, m-fenilisobutirofenona, o-fenilisobutirofenona, p-metilacetofenona, m-metilacetofenona, o-metilacetofenona, p-metilpropiofenona, m-metilpropiofenona, o-metilpropiofenona, p-metilbutirofenona, m-metilbutirofenona, o-metilbutirofenona, p-metilisobutirofenona, m-metilisobutirofenona, o-metilisobutirofenona, 4-acetilacetofenona, 4-propionilacetofenona y 4-acetilbutirofenona, etc.

De las cetonas aromáticas anteriormente mencionadas, se prefiere hidroxiacetofenona o hidroxipropiofenona desde

el punto de vista de la reactividad y el uso. En particular, se prefieren p-hidroxiacetofenona y m-hidroxiacetofenona con el grupo hidroxilo unido a las mismas más que p-metilacetofenona con el grupo metilo unido a la misma y 4-acetilbifenilo con el grupo fenilo unido al mismo, desde el punto de vista de la velocidad de reacción.

5 [Catalizador]

El catalizador para su uso en la presente invención porta desde el 0,1 hasta el 20 % en peso de un átomo de rutenio sobre el portador del mismo.

10 El catalizador para su uso en la presente invención, en el que la cantidad del átomo de rutenio soportado es desde el 0,1 hasta el 20 % en peso, no se define específicamente en cuanto a su procedimiento de producción. Por ejemplo, el catalizador puede prepararse en un procedimiento de soporte de un compuesto que contiene átomo de rutenio sobre un portador según un procedimiento de impregnación, desecación, un procedimiento de precipitación o similar, después procesándolo para su reducción, por ejemplo, reducción con hidrógeno o reducción química con borohidruro de sodio, hidrazina, ácido fórmico o similar, o no procesándolo para su reducción para preparar el catalizador previsto.

15 Con respecto a esto, el compuesto que contiene átomo de rutenio incluye, por ejemplo, cloruro de rutenio hidratado, bromuro de rutenio hidratado, óxido de rutenio hidratado, cloruro de hexamina-rutenio, bromuro de hexamina-rutenio, trinitratonitrosil-diacuo-rutenio, tris(acetilacetato)rutenio, tri-rutenio-dodecacarbonilo, etc.

20 El portador puede ser uno cualquiera inerte con respecto a los sustituyentes del compuesto aromático que es el material de partida para la hidrogenación, en la condición de reacción y puede ser uno orgánico o inorgánico, incluyendo, por ejemplo, carbono activo, resina de intercambio iónico, sílice, α -alúmina, γ -alúmina, sílice-alúmina, zeolita, así como diversos tipos de óxidos de metales, óxidos compuestos, etc. Se prefieren especialmente alúmina y carbono activo desde el punto de vista de la selectividad.

25 La cantidad de rutenio que va a soportarse sobre el catalizador para su uso en la invención se encuentra dentro de un intervalo desde el 0,1 hasta el 20 % en peso del peso total del catalizador. Cuando la cantidad es de menos del 0,1 % en peso, debe usarse una gran cantidad del catalizador para alcanzar una proporción de hidrogenación nuclear suficiente y el uso industrial del mismo será difícil. Cuando la cantidad es de más del 20 % en peso, entonces la proporción de rutenio que va a captarse en los poros puede aumentar de manera innecesaria y si es así, puede producirse hidrogenolisis o reducción de acilo en los poros donde la difusión es insuficiente y la selectividad puede reducirse de ese modo. Desde estos puntos de vista, la cantidad que va a soportarse es preferiblemente desde el 0,5 hasta el 10 % en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 5 % en peso.

30 La cantidad del catalizador que va a usarse en la presente invención puede variar enormemente dependiendo de la cantidad del principio activo soportado, el tipo del material de partida que va a hidrogenarse, la condición de reacción y otros, pero en general, la cantidad se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo desde 0,05 hasta 0,5 en cuanto a la proporción en peso con respecto al material de partida, 1. Desde el punto de vista industrial, más preferiblemente, la cantidad se encuentra dentro de un intervalo desde 0,1 hasta 0,3.

[Hidrogenación]

35 Según el procedimiento de producción de la invención, se obtiene una cetona alifática saturada mediante hidrogenación nuclear de la cetona aromática anteriormente mencionada representada por la fórmula general (1) con hidrógeno a presión en presencia de un disolvente a una temperatura desde 20 hasta 120 °C.

40 La hidrogenación en la presente invención puede lograrse en ausencia de un disolvente, dependiendo del tipo de material de partida que va a hidrogenarse y de la condición de reacción; sin embargo, la hidrogenación se logra en el disolvente desde el punto de vista de que la selectividad puede aumentarse seleccionando un disolvente muy adecuado para la reacción prevista y desde el punto de vista de que el tiempo de reacción puede reducirse.

45 Sin definirlo de manera específica, el disolvente para su uso en el presente documento puede ser un compuesto poco activo con respecto a la hidrogenación y capaz de disolver el material de partida. Como ejemplos concretos, pueden mencionarse hidrocarburos que no tienen un doble enlace tales como n-pentano, n-hexano, ciclohexano; éteres tales como dietil éter, dibutil éter, tetrahidrofuran; alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, 2-butanol, terc-butanol, n-hexanol, ciclohexanol; halogenohidrocarburos tales como tetracloruro de carbono, diclorometano, tricloroetano.

50 En la presente invención, entre los disolventes anteriormente mencionados, se prefieren alcoholes alifáticos saturados que tienen desde 2 hasta 5 átomos de carbono, éteres lineales o ramificados, o hidrocarburos alifáticos saturados que tienen desde 5 hasta 10 átomos de carbono, desde el punto de vista de no ir acompañados por reacción secundaria y manipulación en la producción.

55 Los disolventes anteriormente mencionados pueden usarse de manera individual o pueden usarse como

combinación de dos o más de los mismos.

Por encima de todo, se prefieren dietil éter, tetrahidrofurano, metanol, etanol, n-propanol, ciclohexanol, ciclohexano, n-hexano, heptano; y se prefiere incluso más tetrahidrofurano.

5 Sin definirla de manera específica, la proporción del disolvente que va a usarse, basándose en el peso del mismo, está preferiblemente dentro de un intervalo desde 0,05 hasta 100, más preferiblemente desde 0,1 hasta 20, en cuanto a la proporción en peso con respecto al material de partida, 1.

10 El hidrógeno que va a usarse en la reacción puede ser uno cualquiera generalmente usado en la industria; sin embargo, cuando se usa hidrógeno en el que la cantidad de la impureza, monóxido de carbono, es baja, la actividad del catalizador puede ser excelente. Por consiguiente, el contenido en monóxido de carbono en el hidrógeno es preferiblemente como máximo del 1 %.

15 Sin definirla de manera específica, la presión de hidrógeno durante la reacción puede estar en cualquier condición a presión; sin embargo, si es demasiado baja, la reacción puede tardar más tiempo del necesario, pero si es demasiado alta, la tasa de consumo de hidrógeno puede aumentar. Por consiguiente, la presión se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo desde 0,5 hasta 20 MPa, más preferiblemente dentro de un intervalo desde 1 hasta 10 MPa.

20 La temperatura de reacción durante la reacción puede variar en gran medida dependiendo del tipo de material de partida que va a hidrogenarse, la condición de reacción y el tiempo de reacción y puede definirse de manera adecuada dentro de un intervalo desde 20 hasta 120 °C desde el punto de vista de la selectividad y el aspecto económico. Especialmente para el material de partida que tiene un sustituyente altamente reactivo, la selectividad puede aumentar cuando la temperatura se selecciona dentro de un intervalo desde 20 hasta 100 °C, preferiblemente desde 30 hasta 80 °C, más preferiblemente desde 30 hasta 60 °C.

25 El tiempo de reacción para la reacción puede ser un tiempo en el que termina la absorción de hidrógeno. El tiempo puede variar dependiendo del tipo del material de partida que va a hidrogenarse, la cantidad del catalizador y otras condiciones de reacción y por tanto no puede definirse de manera indiscriminada. En general, el tiempo puede ser desde 0,5 hasta 20 horas.

30 Tal como se describió anteriormente, la hidrogenación nuclear de la cetona aromática sustituida proporciona fácilmente el producto hidrogenado previsto con una alta selectividad.

35 Específicamente, la ventaja del procedimiento de producción es que la hidrogenación nuclear proporciona una selectividad extremadamente alta.

40 Además, el catalizador de rutenio anteriormente mencionado está disponible de manera extremadamente económica. Además, el catalizador puede usarse de manera repetida y por tanto, el procedimiento de hidrogenación nuclear es un procedimiento adicionalmente ventajoso desde el punto de vista de reducir el coste de catalizador.

45 Sin definirlo de manera específica, el equipo de reacción puede ser uno cualquiera resistente a la presión de hidrógeno necesaria.

El modo de reacción es preferiblemente un modo discontinuo desde el punto de vista de que el catalizador usado debe separarse en una fase líquida a la temperatura de reacción.

50 Por ejemplo, se alimentan un material de partida de una cetona aromática, un catalizador de rutenio y un disolvente en un autoclave equipado con un agitador electromagnético, después se agitan los contenidos y se fija la temperatura del líquido y posteriormente se aumenta la presión hasta de 0,5 a 20 MPa mediante hidrógeno introducido en el mismo, después en la condición en la que se mantienen la presión y la temperatura del líquido de ese modo, se introduce adicionalmente hidrógeno tal como para mantener la presión constante, después se mantiene el autoclave de ese modo hasta que no se absorbe más hidrógeno, posteriormente se recoge la fase de aceite mediante filtración o similar y después se analiza mediante cromatografía para así confirmar la ciclohexil alquil cetona formada.

[Ciclohexil alquil cetonas]

60 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir la cetona alifática saturada mediante el que se produce la ciclohexil alquil cetona representada por la fórmula general (2) anteriormente mencionada. En la fórmula general (2), n indica un número entero desde 1 hasta 3, R representa un grupo hidroxilo, un grupo ciclohexilo, un grupo alquilo que tiene 1 átomo de carbono, o un grupo acilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono. R y n en la fórmula general (2) son los mismos que los mencionados anteriormente en el presente documento para el material de partida de cetona aromática.

65

El producto de hidrogenación nuclear, ciclohexil alquil cetona, que se obtiene según la presente invención puede ser el producto previsto que tiene una alta pureza aunque se retire el catalizador mediante filtración o similar y después simplemente se elimina el disolvente solo; sin embargo, si se desea, el producto puede purificarse adicionalmente según un procedimiento conocido convencional de destilación, cristalización o similares. El catalizador recuperado en este punto puede volver a usarse para la reacción.

La selectividad de la ciclohexil alquil cetona obtenida según el procedimiento de producción de la presente invención es mayor que en procedimientos convencionales y es generalmente de al menos el 50 %, preferiblemente de al menos el 60 %, más preferiblemente de al menos el 85 %, incluso más preferiblemente de al menos el 90 %, todavía más preferiblemente de al menos el 95 %.

El rendimiento de la ciclohexil alquil cetona puede ser generalmente de al menos el 50 %, pero es preferiblemente de al menos el 60 %, más preferiblemente de al menos el 85 %, incluso más preferiblemente de al menos el 90 %, todavía más preferiblemente de al menos el 95 %.

Ejemplos

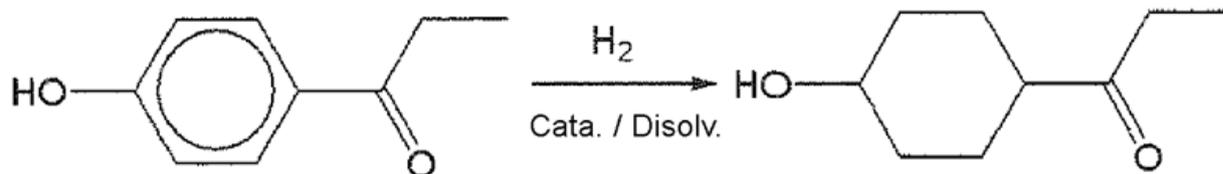
La presente invención se describirá de manera más específica a continuación, pero la presente invención no se limita por los ejemplos.

<Condiciones de análisis de cromatografía de gases>

Se evaluaron los resultados de reacción mediante cromatografía de gases. En cromatografía de gases, se usó GC-17A disponible de Shimadzu Corporation con una columna capilar, HR-1 (0,32 mm de ϕ x 25 m) disponible de Shinwa Chemical Industries Ltd. Con respecto a la condición de calentamiento, se calentó el sistema a desde 100 °C hasta 320 °C a una tasa de 5 °C/min. Se determinó la proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano, usando una columna capilar, Xylene Master (0,32 mm de ϕ x 50 m) disponible de Shinwa Chemical Industries Ltd. Con respecto a la condición de calentamiento, se calentó el sistema a desde 70 °C hasta 120 °C a una tasa de 2 °C/min.

Ejemplo 1:

[Fórmula química 4]



Se colocaron 2 g de catalizador de Ru al 5 %/alúmina disponible de N.E. CHEMCAT, 10 g de p-hidroxipropiofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) y 100 ml de tetrahidrofurano (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en un reactor de autoclave de 200 ml, se purgó el gas dentro del reactor con gas de nitrógeno, se fijó el reactor a 50 °C, después se añadió hidrógeno al mismo de modo que la presión en el reactor pudo ser de 4 MPa y se continuó la reacción durante 5 horas hasta que se detuvo el suministro de hidrógeno. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 98 % y el rendimiento era del 98 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 64/36.

Ejemplo 2:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque el disolvente era etanol (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals). Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 96 % y el rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 64/36.

Ejemplo 3:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque el disolvente era metanol (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals). Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se

confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 96 % y el rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 66/34.

Ejemplo 4:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque el disolvente era n-butanol (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) y el tiempo de reacción fue de 9 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 89 % y el rendimiento era del 89 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 64/36.

Ejemplo 5:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque en este caso volvió a usarse el catalizador usado en el ejemplo 1. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 93 % y el rendimiento era del 93 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 66/34.

Ejemplo 6:

Se colocaron 70 g de catalizador de Ru al 5 %/alúmina disponible de N.E. CHEMCAT, 350 g de p-hidroxipropiofenona y 1750 ml de etanol en un reactor de autoclave de 10 litros, se purgó el gas dentro del reactor con gas de nitrógeno, se fijó el reactor a 50 °C, después se añadió hidrógeno al mismo de modo que la presión en el reactor pudo ser de 4 MPa y se continuó la reacción durante 10 horas hasta que se detuvo el suministro de hidrógeno. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 93 % y el rendimiento era del 93 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 64/36.

Ejemplo 7:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó catalizador de Ru al 5 %/carbono (hidrato) tipo A disponible de N.E. CHEMCAT en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1 y el tiempo de reacción fue de 6 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 54 % y el rendimiento era del 54 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 69/31.

Ejemplo 8:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó catalizador de Ru al 5 %/carbono (hidrato) tipo B disponible de N.E. CHEMCAT en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1 y el tiempo de reacción fue de 6 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 90 % y el rendimiento era del 90 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 64/36.

Ejemplo 9:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó catalizador de Ru al 5 %/carbono (hidrato) tipo K disponible de N.E. CHEMCAT en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1 y el tiempo de reacción fue de 6 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 60 % y el rendimiento era del 60 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 67/33.

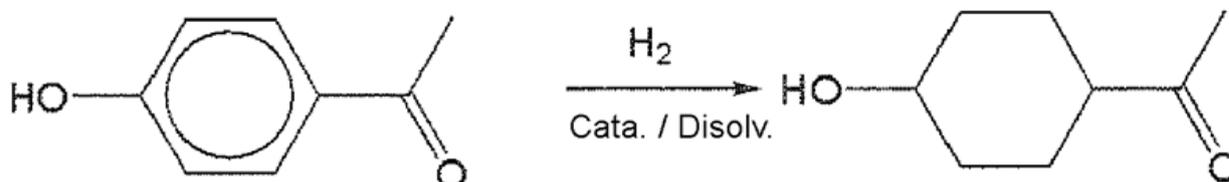
Ejemplo 10:

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó catalizador de Ru al 5 %/carbono (hidrato) tipo R disponible de N.E. CHEMCAT en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1 y el tiempo de reacción fue de 6 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 90 % y el rendimiento era del 90 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 68/32.

Ejemplo 11:

[Fórmula química 5]

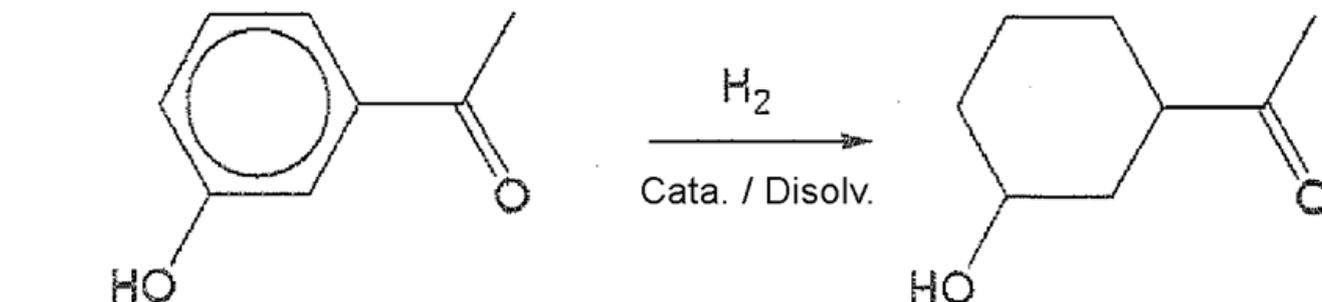
5



10 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó p-hidroxiacetofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en lugar de la p-hidroxiacetofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 4 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-acetilciclohexanol era del 96 % y el rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 64/36.

15 Ejemplo 12:

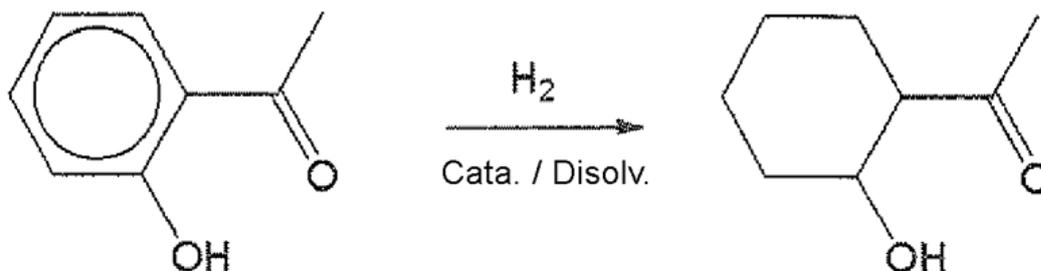
[Fórmula química 6]



20 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó m-hidroxiacetofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en lugar de la p-hidroxiacetofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 5 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 3-acetilciclohexanol era del 97 % y el rendimiento era del 97 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 40/60.

Ejemplo 13:

30 [Fórmula química 7]

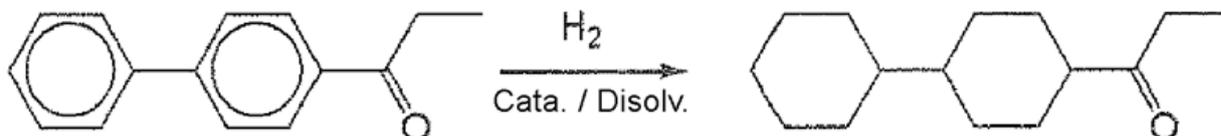


35 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó o-hidroxiacetofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en lugar de la p-hidroxiacetofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 5 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 2-acetilciclohexanol era del 96 % y el rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 60/40.

Ejemplo 14:

[Fórmula química 8]

5



10

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó 4-propionil-1,1'-bifenilo (reactivo químico disponible de Tokyo Chemical Industry) en lugar de la p-hidroxipropiofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 11 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionil-1,1'-biciclohexano era del 96 % y el rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 72/28.

15

Ejemplo 15:

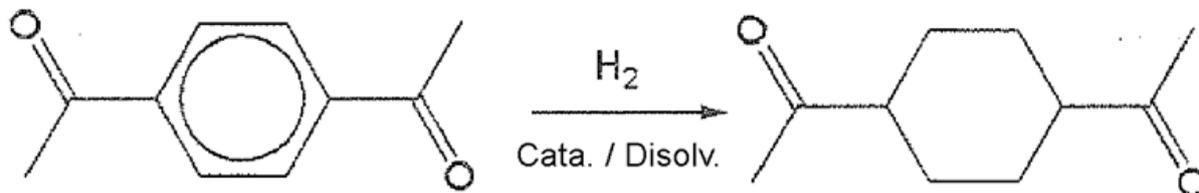
Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 14, salvo porque el disolvente era heptano (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) y el tiempo de reacción era de 10 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionil-1,1'-biciclohexano era del 96 % y el rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 72/28.

20

25

Ejemplo 16:

[Fórmula química 9]



30

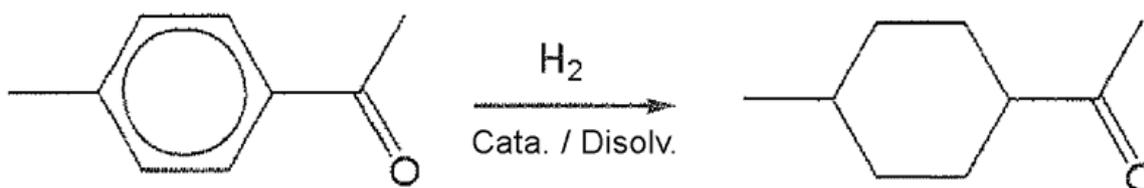
Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó 1,4-diacetilbenzono (reactivo químico disponible de Tokyo Chemical Industry) en lugar de la p-hidroxipropiofenona usada en el ejemplo 2. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 1,4-diacetilciclohexano era del 97 % y el rendimiento era del 97 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 76/24.

35

Ejemplo 17:

[Fórmula química 10]

40



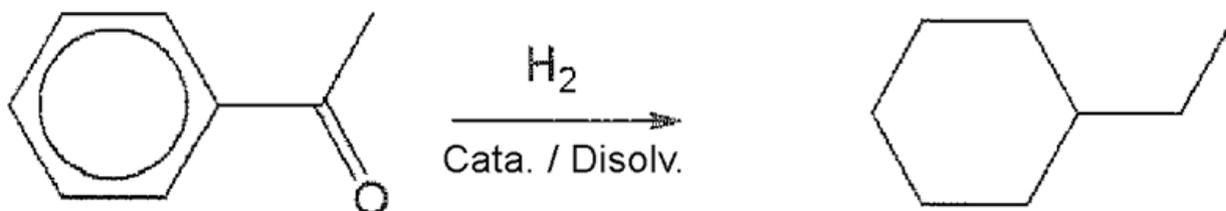
45

Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó 4'-metilacetofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en lugar de la p-hidroxipropiofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 6 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 1-acetil-4-metilciclohexano era del 96 % y el

rendimiento era del 96 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano era de 22/78.

Ejemplo comparativo 1:

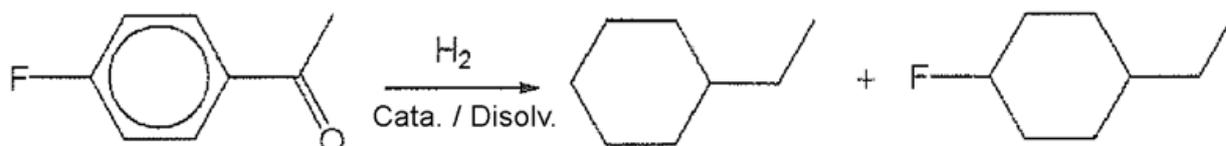
5 [Fórmula química 11]



10 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó acetofenona en lugar de la p-hidroxipropiofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 6 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 % y la selectividad de etilciclohexano era del 99 %.

15 Ejemplo comparativo 2:

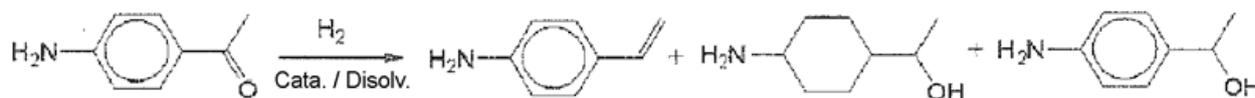
[Fórmula química 12]



20 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó 4'-fluoroacetofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en lugar de la p-hidroxipropiofenona usada en el ejemplo 2 y el tiempo de reacción fue de 3,5 horas. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de etilciclohexano era del 74 % y la selectividad de 1-etil-4-fluorociclohexano era del 26 %.

Ejemplo comparativo 3:

30 [Fórmula química 13]



35 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, salvo porque se usó p-aminoacetofenona (reactivo químico disponible de Wako Pure Chemicals) en lugar de la p-hidroxipropiofenona usada en el ejemplo 2. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 58 % y el líquido de reacción era un líquido mixto de 4-amino-1-vinilbenzene (selectividad del 22 %), 1-(4-aminociclohexil)etanol (selectividad del 27 %) y 1-(4-aminofenil)etanol (selectividad del 41 %).

40 Ejemplo comparativo 4:

45 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó un catalizador de cobre-cromo (203S) disponible de JGC Catalysts and Chemicals en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1, el tiempo de reacción fue de 3 horas y la temperatura de reacción era de 140 °C. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 0 % y la selectividad de 4-propilfenol era del 100 %.

50 Ejemplo comparativo 5:

5 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó catalizador de Rh al 2 %/carbono (hidrato) disponible de N.E. CHEMCAT en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1, el tiempo de reacción fue de 2 horas y la temperatura de reacción era de 140 °C. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 0 % y la selectividad de 4-propilciclohexanol era del 93 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano de 4-propilciclohexanol era de 53/47.

10 Ejemplo comparativo 6:

15 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, salvo porque se usó catalizador de Pd al 5 %/carbono (hidrato) tipo STD disponible de N.E. CHEMCAT en lugar del catalizador de Ru al 5 %/alúmina usado en el ejemplo 1, la temperatura de reacción era de 140 °C y el disolvente era ciclohexano. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 0 % y la selectividad de 4-propilciclohexanol era del 95 %. La proporción de isómeros cis/trans del anillo de ciclohexano de 4-propilciclohexanol era de 55/45.

20 Ejemplo comparativo 7:

25 Se llevaron a cabo la hidrogenación y el tratamiento de líquido de reacción de la misma manera que en el ejemplo 7, salvo porque la temperatura era de 140 °C. Tras la reacción, se retiró el catalizador mediante filtración y se analizó el filtrado resultante mediante cromatografía de gases. Se confirmó que la conversión del material de partida era del 100 %, la selectividad de 4-propionilciclohexanol era del 14 % y la selectividad de 4-propilciclohexanol era del 82 %.

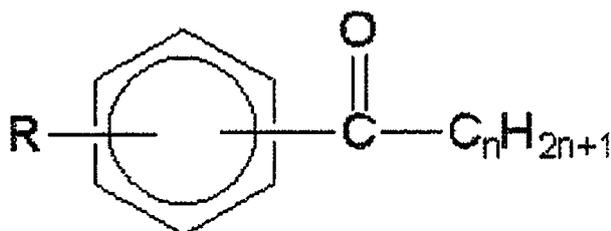
Aplicabilidad industrial

30 Las ciclohexil alquil cetonas obtenidas en la presente invención son útiles como materiales de partida para tintes, fragancias, medicamentos, productos químicos para la agricultura, materiales funcionales electrónicos y materiales funcionales ópticos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una cetona alifática saturada, en el que una cetona aromática representada por una fórmula general (1) se somete a hidrogenación nuclear con hidrógeno a presión y en presencia de un disolvente a una temperatura desde 20 hasta 120 °C, en presencia de un catalizador que porta desde el 0,1 hasta el 20 % en peso de átomo de rutenio sobre el portador, produciendo así una ciclohexil alquil cetona representada por una fórmula general (2):

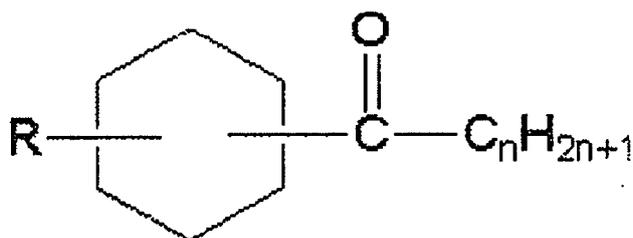
[Fórmula química 1]



(1)

(en la fórmula general (1), n indica un número entero desde 1 hasta 3; R representa un grupo hidroxilo, un grupo fenilo, un grupo alquilo que tiene 1 átomo de carbono, o un grupo acilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono),

[Fórmula química 2]



(2)

(en la fórmula general (2), n indica un número entero desde 1 hasta 3; R representa un grupo hidroxilo, un grupo ciclohexilo, un grupo alquilo que tiene 1 átomo de carbono, o un grupo acilo que tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono).

2. Procedimiento para producir una cetona alifática saturada según la reivindicación 1, en el que el portador es alúmina o carbono activo.
3. Procedimiento para producir una cetona alifática saturada según la reivindicación 2, en el que el portador es alúmina.
4. Procedimiento para producir una cetona alifática saturada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cetona aromática representada por la fórmula general (1) es p-hidroxiacetofenona o hidroxipropiofenona.
5. Procedimiento para producir una cetona alifática saturada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el disolvente es un alcohol alifático saturado que tiene desde 2 hasta 5 átomos de carbono, un éter lineal o cíclico o un hidrocarburo alifático saturado que tiene desde 5 hasta 10 átomos de carbono.
6. Procedimiento para producir una cetona alifática saturada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la presión de hidrógeno es desde 0,5 hasta 20 MPa.