(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 596 276**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/34 (2006.01)
C07C 29/86 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013** **PCT/EP2013/060651**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013** **WO13178531**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013** **E 13724287 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2855409**

(54) Título: **Procedimiento para procesar mezclas**

(30) Prioridad:

30.05.2012 EP 12169997

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.01.2017

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

SCHAUB, THOMAS;
DIMITROVA, PEPA;
PACIELLO, ROCCO y
BAUER, FREDERIC

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 596 276 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 procesar mezclas

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un alcohol ramificado de fórmula general (II)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHR^1\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (II)$$

a partir de al menos un alcohol de fórmula (I)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (I),$$

además de al menos un compuesto de complejo de al menos un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, que se selecciona de compuestos de complejo que tienen al menos un ligando L^1 que es al menos bidentado, en el que al menos un sitio de coordinación de L^1 es un átomo de nitrógeno, y en el que el compuesto de complejo presenta una solubilidad de al menos 0,5 g/l, medida a temperatura ambiente en al menos uno de los disolventes, tolueno, m-xileno, n-hexano o alcohol de fórmula general (I), o en el alcohol ramificado de fórmula general (II), en el que la mezcla que se puede obtener por reacción, que contiene al menos el alcohol de fórmula general (I) o al menos el alcohol ramificado de fórmula general (II) y, además, el compuesto de complejo y al menos un ácido de fórmula general (III)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}COOH \qquad (III)$$

en forma de una de sus sales, en donde los grupos R^1 son distintos o, preferentemente, iguales y se seleccionan de alquilo C_2-C_{10}, lineal o ramificado, se procesa

(a) tratando la mezcla con agua, que puede contener un hidróxido de metal alcalino,
(b) extrayendo la o las sales del ácido de fórmula general (III)

y que la mezcla que se puede obtener así se emplea para volver a activar la reacción de Guerbet para preparar alcohol ramificado de fórmula general (II) añadiendo alcohol de fórmula general (I) y, dado el caso, base.

Los alcoholes grasos ramificados tienen múltiples usos como productos intermedios, por ejemplo, para preparar agentes tensioactivos. Por ello, resulta de interés desarrollar procedimientos económicos para preparar alcoholes grasos ramificados y, particularmente, alcoholes grasos ramificados en posición 2. Así, resultan de especial interés los procedimientos para preparar alcoholes de Guerbet que presentan otras ramificaciones además de la ramificación en posición 2.

Se conoce de J. Org. Chem. 2006, 71, 8306 que se pueden catalizar reacciones de Guerbet utilizando complejos de iridio. Especialmente se conoce del pasaje citado que el alcohol ramificado isoamílico se puede dimerizar al alcohol de Guerbet correspondiente utilizando $[Cp^*IrCl_2]_2$ y 1,7-octadieno y terc-butanolato de potasio en p-xileno como disolvente (Cp*: pentametilciclopentadienilo). No obstante, el rendimiento no es óptimo.

En US 3.514.493 se divulga la preparación de 2-etilhexanol y 2-butiloctanol utilizando metales soportados, por ejemplo, utilizando paladio o rutenio soportado en carbón activo. En J. Organomet. Chem. 1972, 37, 385 se sugiere que es posible elaborar alcoholes de Guerbet utilizando $RuCl_3$ con determinados ligandos fosfano en fase homogénea. En EP 2 221 289 A1 se describe un procedimiento para preparar alcoholes de Guerbet utilizando complejos de rutenio o rodio.

El procesado de la mezcla de reacción se efectúa en muchos casos por destilación. En primer lugar se destila el material de partida no consumido y después el alcohol de Guerbet deseado. El catalizador se mantiene intacto en la mayoría de los casos, por lo que es posible añadir alcohol y base nueva y dejar que transcurra de nuevo la reacción de Guerbet. Si la reacción de Guerbet se desarrolla en varios ciclos, por ejemplo, desarrollo de la reacción real, procesado por destilación, adición de alcohol como material de partida, desarrollo de la reacción real, procesado por destilación, etc., a menudo se observa que la conversión y el rendimiento por ciclo se reducen. A causa de ello disminuye la eficiencia del catalizador, lo que resulta desventajoso teniendo en cuenta el alto precio de muchos catalizadores (metal central, ligando). Además, se puede observar que después de varios ciclos permanece una parte cada vez mayor de sólidos en el recipiente de reacción que dificulta el mezclado de la mezcla de reacción.

Por lo tanto, existía la tarea de proporcionar un procedimiento mediante el que se pudiesen evitar las desventajas explicadas más arriba. Un procedimiento de este tipo debía poderse desarrollar de manera sencilla y facilitar una mezcla que contuviese un catalizador que se pudiera volver a emplear rápidamente para sintetizar alcoholes de Guerbet.

En consecuencia, se encontró el procedimiento definido al principio, también llamado procedimiento según la invención.

El procedimiento según la invención parte de al menos un alcohol de fórmula general (I) que se describe más abajo. Según la invención, este se transforma en catálisis mediante al menos un compuesto de complejo soluble en aceite

de al menos un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos. El término "compuesto de complejo soluble en aceite" de al menos un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos se define más abajo.

Por medio de la reacción se obtiene una mezcla que contiene varios ingredientes. Un ingrediente es al menos un alcohol de fórmula general (I)

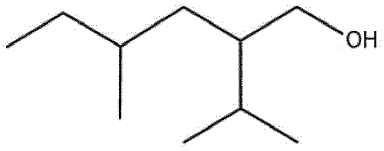
$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (I),$$

en la que R^1 se selecciona de alquilo C_2-C_{10}, lineal o, en la medida de lo posible, ramificado, es decir, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, preferiblemente, etilo e isopropilo, mucho más preferiblemente, isopropilo.

En una realización preferida de la presente invención, R^1 se selecciona de etilo, n-propilo, n-butilo e isopropilo.

El alcohol de fórmula general (I) puede estar presente en forma pura o en forma de mezclas, particularmente, en forma de mezclas de isómeros, particularmente, en forma de mezclas con al menos un alcohol isómero. Así, en el caso de que R^1 = propilo, el o los alcoholes isómeros pueden corresponder a la fórmula (I). En una variante en particular de la presente invención, el alcohol de fórmula general (I) está presente en la mezcla con al menos un alcohol isómero de este tipo que no corresponde a la fórmula (I).

Un ejemplo de un alcohol isómero de isoamilalcohol (R^1 = isopropilo) adecuado es 2-metilbutanol. Este reacciona con isoamilalcohol preferentemente a un alcohol de fórmula (IV.1a)



(IV.1a)

En una realización de la presente invención, el alcohol de fórmula (I) está presente en una mezcla con 0,1 a 25 % en mol de al menos un alcohol isómero que puede corresponder a la fórmula (I), pero preferentemente no corresponde.

El alcohol de fórmula general (I) y, particularmente, las mezclas de alcohol de fórmula general (I) con uno o varios de sus isómeros se pueden preparar mediante síntesis o a partir de materias primas biológicas, por ejemplo, mediante fermentación u otra descomposición biológica de sacáridos.

La mezcla empleada según la invención contiene además al menos un compuesto de complejo soluble en aceite de al menos un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, también llamado "complejo", seleccionado de entre compuestos de complejo que tienen al menos un ligando L^1 que es al menos bidentado, en el que al menos un sitio de coordinación de L^1 es un átomo de nitrógeno.

Así, por "soluble en aceite" se entiende que la solubilidad del complejo en al menos uno de los disolventes tolueno, m-xileno, n-hexano o alcohol de fórmula general (I) o en el alcohol ramificado de fórmula general (II) es de al menos de 0,5 g/l, medida a temperatura ambiente. Al menos uno de los complejos sirve como catalizador. Así, es posible que estén presentes en la mezcla de la reacción dos o más compuestos de complejo solubles en aceite del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, de los que solo uno sea catalíticamente activo.

En una realización de la presente invención, el complejo tiene, a 25 ºC, un coeficiente de distribución de Nernst de al menos 3, preferiblemente, al menos 5, más preferiblemente, al menos 10, mucho más preferiblemente, al menos 20, mucho más preferiblemente, hasta 1.000.000 con respecto a, al menos, uno de los disolventes tolueno, m-xileno, n-hexano o alcohol de fórmula general (I) o al alcohol ramificado de fórmula general (II) por un lado y al agua por otro lado.

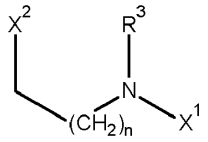
El complejo presenta, al menos, un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos y al menos un ligando L^1. Los metales del grupo 8, 9 o 10 se seleccionan de entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, iridio, osmio, paladio y platino, preferiblemente, del iridio y, más preferiblemente, del rutenio. El iridio está presente preferentemente como iridio(I) o iridio(III), el rutenio, preferiblemente como Ru(0), Ru(III) y, más preferiblemente, como Ru(II).

En una realización de la presente invención, el complejo presenta al menos un ligando L^1. Así, el ligando L^1 es coordinado a través de dos, tres o cuatro átomos de nitrógeno con el metal central, es decir, con un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente, con iridio o rutenio y, particularmente, con Ru(II), preferiblemente a través de dos o tres átomos, y L^1 no presenta ningún sitio de coordinación distinto del nitrógeno. Un ejemplo de un ligando L^1 bidentado que se coordina con Ru(II) a través de dos átomos de nitrógeno y no presenta ningún sitio de coordinación distinto del nitrógeno es el 2,2'-bipiridilo.

En otra realización de la presente invención, el ligando L^1 es coordinado a través de dos o tres sitios de coordinación con el metal central, es decir, con un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente, con iridio o rutenio y, particularmente, con Ru(II), de los que uno o dos sitio(s) de coordinación es/son distinto/s del nitrógeno y el resto es/son átomo(s) de nitrógeno. Los sitios de coordinación del ligando L^1 distintos del nitrógeno se seleccionan de entre átomos de fósforo, átomos de oxígeno, átomos de azufre y, particularmente, átomos de carbeno-carbono.

Los átomos de nitrógeno que coordinan al metal central se seleccionan preferentemente de entre átomos de amino-nitrógeno terciarios que forman parte de un heterociclo y átomos de nitrógeno que forman parte de un grupo amino terciario que no forma parte de un heterociclo.

En una realización de la presente invención, L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (V)



(V)

,

en la que las variables se seleccionan como sigue:

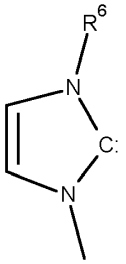
R^3 seleccionada de entre
hidrógeno,
alquilo C_1-C_{10}, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente, alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo;
cicloalquilo C_3-C_{10}, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo, preferiblemente, cicloalquilo C_5-C_7, respectivamente no sustituido o sustituido una o varias veces, por ejemplo con metilo, metoxi o etilo,

n seleccionada de entre cero y uno,

X^1 seleccionada de entre

hidrógeno,
alquilo C_1-C_5, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, particularmente, metilo o isopropilo, y $(CH_2)_{n+1}$-X^2,

X^2 seleccionada de entre NR^4R^5, 2-piridilo e imidazol-2-il-idenilo de fórmula



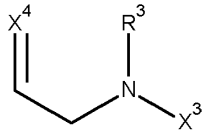
R^4, R^5 son distintas o, preferentemente, iguales y seleccionadas de entre

alquilo C_1-C_{10}, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente, terc-butilo o alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, terc-butilo o metilo; cicloalquilo C_3-C_{10}, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo, preferiblemente, cicloalquilo C_5-C_7, respectivamente no sustituido o sustituido una o varias veces, por ejemplo, con metilo, metoxi o etilo, bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3, por ejemplo, para-metilfenilo, para-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo y 2-metil-4-isopropilfenilo,

R^6 seleccionada de alquilo C_1-C_{10}, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente, alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo; cicloalquilo C_3-C_{10}, por ejemplo, ciclopropilo,

ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo, preferiblemente, cicloalquilo C_5-C_7, respectivamente no sustituido o sustituido una o varias veces, por ejemplo, con metilo, metoxi o etilo, bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3, por ejemplo, para-metilfenilo, para-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo y 2-metil-4-isopropilfenilo.

En una realización de la presente invención, L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (VI)



(VI)

,

en la que las variables se seleccionan como sigue:

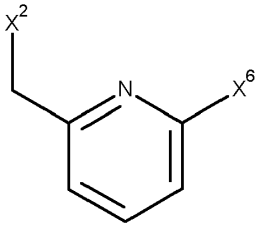
R^3 seleccionada de entre
hidrógeno,
alquilo C_1-C_{10}, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente, alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo;
cicloalquilo C_3-C_{10}, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo, preferiblemente, cicloalquilo C_5-C_7, respectivamente no sustituido o sustituido una o varias veces, por ejemplo con metilo, metoxi o etilo,
bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3, por ejemplo, para-metilfenilo, para-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo y 2-metil-4-isopropilfenilo,

X^3 seleccionada de entre
hidrógeno,
alquilo C_1-C_5, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, preferiblemente, alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo, y CH_2=X^4,

X^4 seleccionada de entre NR^4 y

R^4 seleccionada de entre
alquilo C_1-C_{10}, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferiblemente, terc-butilo o alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo o terc-butilo;
cicloalquilo C_3-C_{10}, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo y ciclodecilo, preferiblemente, cicloalquilo C_5-C_7, respectivamente no sustituido o sustituido una o varias veces, por ejemplo con metilo, metoxi o etilo,
bencilo y
fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3, por ejemplo, para-metilfenilo, para-etilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo y 2-metil-4-isopropilfenilo.

En una realización de la presente invención, L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (VII)



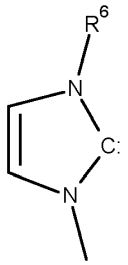
(VII)

,

en la que las variables se seleccionan como sigue:

X^6 seleccionada de entre hidrógeno,
alquilo C_1-C_5, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, preferiblemente, alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo, y CH_2-X^2,

X^2 seleccionada de entre NR^4R^5, 2-piridilo e imidazol-2-il-idenilo de fórmula

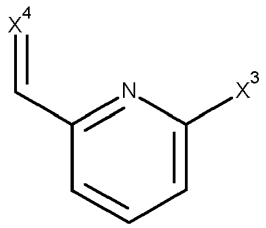


R^4, R^5, distintas o, preferentemente, iguales y seleccionadas de entre alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3,

R^6 seleccionada de entre alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

R^3, R^4, R^5 y R^6 se definen más detalladamente como se ha hecho más arriba.

En una realización de la presente invención, L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (VIII)



(VIII)

,

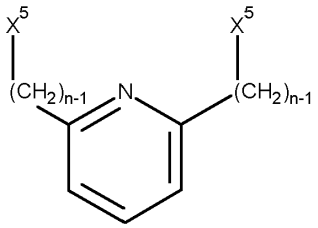
en la que las variables se seleccionan como sigue:

X^3 seleccionada de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_5 y CH_2=X^4,

X^4 igual o, dado el caso, distinta, preferentemente igual, y seleccionada de N-R^4,

R^4 alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_8, bencilo o fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

En una realización de la presente invención, L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (IX)



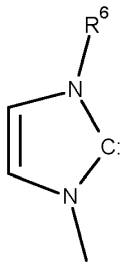
(IX)

,

en la que las variables se seleccionan como sigue:

n igual o distinta, preferentemente igual, y respectivamente cero o uno

X^5 respectivamente igual y seleccionada de entre NR^4R^5, 2-piridilo e imidazol-2-il-idenilo de fórmula

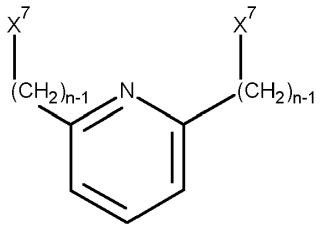


R^4, R^5, distintas o iguales y seleccionadas de entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3,

R^6 seleccionada de entre alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

R^3, R^4, R^5 y R^6 se definen más detalladamente como se ha hecho más arriba.

Ejemplos de ligandos L^1 especialmente preferidos son los de la fórmula (IX.1)



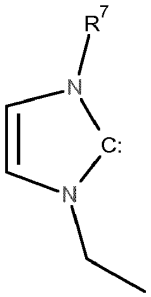
(IX.1)

,

en los que los grupos $(CH_2)_{n-1}$-X^7 son respectivamente iguales y se seleccionan de entre

2-piridilo (es decir, respectivamente n = cero),

CH_2-$N(CH_3)_2$, CH_2-$N(C_2H_5)_2$, CH_2-$N(n\text{-}C_3H_7)_2$, CH_2-$N(n\text{-}C_4H_9)_2$, CH_2-$N(iso\text{-}C_3H_7)_2$, CH_2-$N(tert.\text{-}C_4H_9)_2$, CH_2-$N(n\text{-}C_5H_{11})_2$, CH_2-$N(n\text{-}C_6H_{13})_2$, CH_2-$N(n\text{-}C_8H_{17})_2$, CH_2-$N(C_6H_5)_2$, CH_2-$N(CH_2\text{-}C_6H_5)_2$, y CH_2-$N(cyclo\text{-}C_6H_{11})_2$, (es decir, respectivamente n = 1), y



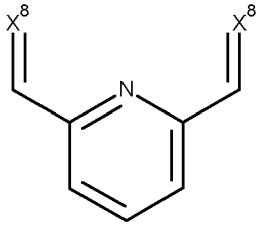
(es decir, respectivamente n = 1), con R^7 seleccionada de entre

metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, preferiblemente, iso-propilo o alquilo n-C_1-C_4, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, particularmente, metilo,

ciclohexilo y

fenilo, no sustituido o sustituido una o hasta tres veces con alquilo C_1-C_3 igual o distinto, por ejemplo, para-metilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dietilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo y 2-metil-4-isopropilfenilo.

Otros ejemplos de ligandos L^1 especialmente preferidos son los de la fórmula (VIII.1)



(VIII.1)

,

en los que X^8 son respectivamente iguales y se seleccionan de entre N-CH_3, N-C_2H_5, N-n-C_3H_7, N-n-C_4H_9, N-iso-C_3H_7, N-n-C_5H_{11}, N-n-C_6H_{13}, N-n-C_8H_{17}, N-CH_2-C_6H_5 und N-cyclo-C_6H_{11}, y N-fenilo, no sustituido o sustituido una o hasta tres veces con alquilo C_1-C_3 igual o distinto, por ejemplo, N-para-metilfenilo, N-2,6-dimetilfenilo, N-2,4,6-trimetilfenilo, N-2,6-dietilfenilo, N-2,6-diisopropilfenilo y N(2-metil-4-isopropilfenilo).

Un ligando L^1 muy especialmente preferido es la 2,6-bis-2-piridilpiridina, también llamado "terpiridilo" en el marco de la presente invención.

En una realización de la presente invención, el complejo puede presentar al menos otro ligando, seleccionado de entre CO, pseudohalogenuros, compuestos carbonilos orgánicos, compuestos aromáticos, olefinas, fosfanos, hidruro y halogenuros.

Por "al menos otro ligando" se entiende un ligando que es distinto del ligando L^1. Ejemplos de otros ligandos son

- CO (monóxido de carbono),
- pseudohalogenuro, particularmente, cianuro, isocianato y rodanuro,
- compuestos carbonilos orgánicos, por ejemplo, cetonas, preferiblemente, compuestos dicarbonilos orgánicos, como acetilacetonato, 1-fenilbutano-1,3-diona, éster acetático,
- compuestos aromáticos, que pueden estar cargados o no cargados eléctricamente. Ejemplos preferidos de compuestos aromáticos no cargados son el benzol, el tolueno, el para-xileno, el hexametilbenceno y el paracimeno. Ejemplos preferidos de compuestos aromáticos cargados eléctricamente son los compuestos aromáticos cargados negativamente, particularmente, el ciclopentadienilo, el indenilo, el 4,5-bencindenilo y el Cp* (pentametilciclopentadienilo),
- las olefinas, eléctricamente neutras o como anión, por ejemplo, COD (1,5-ciclooctadienilo), COE (ciclooctenilo), alilo o metalilo (2-metilalilo),
- fosfanos, por ejemplo, mono, di o trifosfanos, preferentemente, monofosfanos, particularmente, fosfanos aromáticos terciaros, por ejemplo, trifenilfosfano,
- hidruro y
- halogenuros, por ejemplo, bromuro y, particularmente, cloruro.

Ejemplos de fosfanos adecuados como otro ligando son aquellos que presentan al menos un resto alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, al menos un resto cicloalquilo C_3-C_{12} o al menos un resto aromático con hasta 24 átomos C. Ejemplos de restos alquilo C_1-C_{12} son metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 1-(2-metil)propilo, 2-(2-metil)propilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-(2-metil)-pentilo, 1-(2-etil)-hexilo y 1-(2-n-propil)heptilo. Restos alquilo C_1-C_{12} preferidos se seleccionan de entre etilo, 1-butilo, sec-butilo y 1-octilo.

Los ejemplos de restos cicloalquilo C_3-C_{12} se seleccionan particularmente de entre restos cicloalquilo C_4-C_8, ramificados o no ramificados, como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, metilciclopentilo, por ejemplo, 2-metilciclopentilo, 3-metilciclopentilo, además de 2,5-dimetilciclopentilo (con adición sin, anti, o como una mezcla de isómeros), 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2,6-dimetilciclohexilo (con adición sin, anti, o como una mezcla de isómeros), norbornilo, y - CH_2-C_6H_{11}. El resto cicloalquilo C_3-C_{12} preferido es ciclohexilo.

En una variante preferida se selecciona como otro ligando un fosfano que tiene dos, más preferiblemente, tres restos iguales, por ejemplo, tri-n-butilfosfano, tri-sec-butilfosfano, triciclohexilfosfano o tri-n-octilfosfano.

En una realización se selecciona como sustituyente del fosfano adecuado como otro ligando al menos un resto aromático, por ejemplo, 9-antracenilo, preferiblemente, tres restos aromáticos iguales, por ejemplo, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, para-tolilo, xililo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-binaftilo, para-anisilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, para-etilfenilo, 2-clorofenilo, para-clorofenilo, 2,6-diclorofenilo o al menos un resto heteroaromático. Ejemplos de restos heteroaromáticos son tienilo, benzotienilo, 1-naftotienilo, tiantrenilo, furilo, benzofurilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, purinilo, isoquinolinilo, quinolinilo, acridinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo , quinazolinilo, cinolinilo, piperidinilo, carbolinilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo e isoxazolilo. Los grupos heteroarilo pueden estar no sustituidos o sustituidos, con uno o varios sustituyentes, que se han definido más arriba como alquilo C_1-C_{12}.

En otra variante preferida se elige como otro ligando un fosfano multidentado, por ejemplo, uno de la agrupación >P-CH_2-CH_2-P(alquilo C_1-C_{10})-CH_2CH_2-P<, más preferiblemente, de la agrupación P-CH_2-CH_2-P<. Un ejemplo es el 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano.

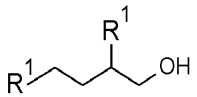
Se ha observado que los subproductos generados en la reacción de Guerbet, por ejemplo, al menos un ácido de fórmula general (III),

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}COOH \qquad \text{(III)}$$

permanecen en forma de una de sus sales, por ejemplo, en forma de sus sales de amonio o, preferiblemente, sales de metal alcalino, más preferiblemente, en forma de sus sales de sodio o de potasio, debido a su alto punto de ebullición en el recipiente de reacción. De esta forma, la mezcla que se procesa según la invención contiene al menos un ácido de fórmula general (III) en forma de una o varias de sus sales.

Aquí, R^1 se define como se ha hecho más arriba, y R^1 en ácido de fórmula general (III) corresponde a R^1 en alcohol de fórmula (I).

En una realización de la presente invención, la mezcla que se procesa según la invención puede contener al menos un alcohol ramificado de fórmula general (II).



(II)

Aquí, R^1 se define como se ha hecho más arriba y corresponde respectivamente a R^1 en el(los) alcohol(es) de fórmula (I).

En una realización de la presente invención, la mezcla que se procesa según la invención puede contener al menos un éster de fórmula general (IV).

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R^1 \qquad (IV)$$

La mezcla para procesar según la invención puede contener al menos un disolvente que sea distinto del alcohol de fórmula general (I), por ejemplo, un disolvente aromático, como por ejemplo para-xileno, orto-xileno, meta-xileno, mezclas de isómeros de xileno, mesitileno, o tolueno, etilbenceno o disolventes alifáticos o cicloalifáticos, como por ejemplo n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-dodecano o decalina. En una realización preferida de la presente invención, la mezcla no contiene ningún disolvente que sea distinto del alcohol de fórmula general (I) ni del alcohol ramificado de fórmula general (II).

En una realización de la presente invención se parte de una mezcla que presenta ácido de fórmula general (III) por un lado y alcohol de fórmula general (I) y/o alcohol ramificado de fórmula general (II) por otro lado en una relación de peso en el intervalo de 1: 100 a 1: 1, preferiblemente, 1: 5 a 1: 1,05, es decir, el ácido (III) se encuentra con respecto a la suma (peso) del alcohol (I) y/o el alcohol ramificado (II) en el intervalo de 1: 100 a 1: 1, preferiblemente, 1: 5 a 1: 1,05.

En una realización de la presente invención se parte de una mezcla que es una suspensión. Así, es posible, por ejemplo, que la sal del ácido de fórmula general (III) esté presente como sedimento sólido. En otra realización se parte de una mezcla que es una solución a simple vista homogénea.

Según la invención, la mezcla descrita más arriba se trata en un paso (a) primero con agua que puede contener uno o más hidróxidos de metal alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En otra variante se trata con agua desalada o, en otra variante, con agua con pH neutro, que no obstante puede contener sales como, por ejemplo, cloruro de sodio.

Para el tratamiento según el paso (a) se aplica agua a la mezcla que se va a tratar y se mezcla, por ejemplo, durante un espacio de tiempo de 5 segundos a media hora. Se pueden mezclar mediante sacudidas o, preferentemente, agitación.

En una realización de la presente invención, en el paso (a) se añade agua y alcohol de fórmula general (I), por ejemplo, en una relación de volumen en el intervalo de 5: 1 a 1: 5.

En una realización de la presente invención se emplea en el paso (a) agua por un lado y mezcla que contiene alcohol de fórmula general (I) o alcohol ramificado de fórmula general (II), además de compuesto de complejo soluble en aceite y ácido de fórmula (III), por otro lado, en una relación de volumen en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferiblemente, en una relación de volumen en el intervalo de 5:1 a 1:5.

En una realización preferida de la presente invención se emplean en el paso (a) agua y mezcla que contiene alcohol de fórmula general (I) o alcohol ramificado de fórmula general (II), además de compuesto de complejo soluble en aceite y ácido de fórmula (III), en una relación de volumen en el intervalo de 0,5:1 a 2:1.

En muchos casos, en el paso (a) no se forma ninguna mezcla homogénea, sino que más bien se observa que se separan dos fases líquidas distintas. Aquí, la fase orgánica es en muchos casos de color.

En otros casos, en el paso (a) se forma una fase homogénea que se puede transformar añadiendo agua u otro alcohol de fórmula general (I) en una mezcla bifásica.

En el paso (b) la o las sales de ácidos de fórmula general (III) se extraen. Por ello se entiende que se espera a que se produzca la separación de fases de la fase acuosa, en la que se han acumulado la o las sales de ácido de fórmula general (II), y después se separa la fase acuosa, por ejemplo a través de un embudo de separación (laboratorio) o a través de la válvula de salida del fondo en un recipiente más grande, por ejemplo, en un tanque agitado o en autoclaves.

En una realización de la presente invención, la sal de ácido de fórmula general (III) presenta en mezclas de agua y alcohol de fórmula general (I) o agua y alcohol ramificado de fórmula general (II) un coeficiente de distribución de Nernst en el intervalo de 100 a 3, determinado a temperatura ambiente.

En una realización de la presente invención se repiten los pasos (a) y (b) una o varias veces, por ejemplo, tres veces. En otra realización de la presente invención se ponen en práctica los pasos (a) y (b) solo una vez

respectivamente antes de que se vuelva a activar la reacción de Guerbet real.

En una realización de la presente invención, el procedimiento según la invención se desarrolla a una temperatura en el intervalo de 5 a 60 ºC, preferiblemente, hasta 40 ºC. Aquí se hace referencia a la temperatura después del paso (a).

En una realización de la presente invención, en el paso (a) se puede partir de una mezcla que presenta una temperatura por encima de 60 ºC, por ejemplo, hasta 85 ºC o hasta 70 ºC, y esta mezcla se enfría hasta una temperatura de 60 ºC o inferior añadiendo agua que tiene una temperatura en el intervalo de 10 a 20 ºC.

En una realización de la presente invención se añade antes o después o al mismo tiempo que la adición de agua del paso (a) alcohol de fórmula general (I). Así, preferentemente se procede de forma que la relación de volumen entre la fase orgánica y la fase acuosa, es decir, de la mezcla que contiene alcohol de fórmula general (I) y/o alcohol ramificado de fórmula general (II) ajuste el compuesto de complejo soluble en aceite en una relación de volumen en el intervalo de 5:1 a 1: 5.

En una realización de la presente invención, los pasos (a) y (b) del procedimiento según la invención se desarrollan a presión normal. En otra realización de la presente invención, al menos uno de los pasos (a) y (b) se desarrolla a presión elevada, por ejemplo, el paso (b) se puede desarrollar a una presión en el intervalo de 1,1 a 5 bar.

Mediante la realización del procedimiento según la invención, los subproductos de la reacción de Guerbet y, particularmente, el ácido de fórmula general (III) en forma de sus sales, se pueden eliminar de forma rápida y sencilla de la mezcla para procesar. Se obtiene una mezcla que contiene complejo de manera casi cuantitativa y en forma activa, y que se puede volver a mezclar fácilmente. Añadiendo alcohol de fórmula general (I) y, dado el caso, base, se vuelve a activar la reacción de Guerbet para preparar alcohol ramificado de fórmula general (II).

En una realización de la presente invención se destila el agua que ha permanecido en los pasos (a) y (b) en la fase orgánica primero al menos parcialmente antes de volver a emplear la mezcla procesada según el procedimiento de la invención para una reacción de Guerbet, por ejemplo, mediante destilación azeotrópica con alcohol de fórmula general (I) y, solo después de ello, se añade alcohol de fórmula general (I) y, dado el caso, base, para volver a activar la reacción de Guerbet.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar alcoholes ramificados de fórmula general (II)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHR^1\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (II),$$

también llamado procedimiento de síntesis según la invención, transformando al menos un alcohol de fórmula general (I)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (I),$$

en donde los grupos R^1 pueden ser distintos o, preferentemente, iguales y se seleccionan de alquilo C_2-C_{10}, lineal o ramificado,

en presencia de al menos un compuesto de complejo soluble en aceite de al menos un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, caracterizado porque se separan los subproductos, seleccionados de ácido de fórmula general (III)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}COOH \qquad (III)$$

en forma de una de sus sales según el procedimiento—según la invención— anteriormente descrito.

La transformación según el procedimiento de síntesis según la invención se efectúa en presencia de al menos una base. Como bases son preferibles las bases de Brønsted. Como ejemplos de bases adecuadas cabe nombrar: LiOH, NaOH, KOH, LiH, NaH, KH, $Ca(OH)_2$, CaH_2, $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $LiBH_4$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Li_2CO_3, $LiHCO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, K_3PO_4, Na_3PO_4, n-butil-litio, terc-BuLi, metil-litio, fenil-litio, metanolato de litio, etanolato de litio, LiO-n-C_3H_7, LiO-iso-C_3H_7, LiO-n-C_4H_9, LiO-iso-C_4H_9, LiO-n-C_5H_{11}, LiO-iso-C_5H_{11}, LiO-n-C_6H_{13}, LiO-iso-C_6H_{13}, litio-n-heptanolato, litio-n-octanolato, litio-bencilato, fenolato de litio, metanolato de potasio, etanolato de potasio, KO-n-C_3H_7, KO-iso-C_3H_7, KO-n-C_4H_9, KO-iso-C_4H_9, KO-tert.-C_4H_9, KO-n-C_5H_{11}, KO-iso-C_5H_{11}, KO-n-C_6H_{13}, KO-iso-C_6H_{13}, potasio-n-heptanolato, potasio-n-octanolato, potasio bencilato, potasio fenolato, metanolato de sodio, etanolato de sodio, NaO-n-C_3H_7, NaO-iso-C_3H_7, NaO-n-C_4H_9, NaO-iso-C_4H_9, NaO-tert.-C_4H_9, NaO-n-C_5H_{11}, NaO-iso-C_5H_{11}, NaO-n-C_6H_{13}, NaO-iso-C_6H_{13}, sodio-n-heptanolato, sodio-n-octanolato, bencilato de sodio, fenolato de sodio, $KN(SiMe_3)_2$, $LiN(SiMe_3)_2$, $NaN(SiMe_3)_2$, NH_3 y aminos de fórmula $(R^8)_aNH_{3-a}$, en donde a se selecciona de 1, 2 y 3, y R^8 = alquilo C_1-C_{10}, (alquilo-C_1-C_4-P(fenilo)$_2$), cicloalquilo C_3-C_{10}, heterociclilo C_3-C_{10}, igual o distinto y no sustituido o al menos monosustituido de forma independiente entre sí, en donde por heterociclilo C_3-C_{10} se entienden los grupos cíclicos que presentan de 3 a 10 átomos de C y al menos un heteroátomo, seleccionado de entre N, O y S, además de arilo C_5-C_{14} o heteroarilo C_5-C_{10}, en donde el heteroarilo C_5-C_{10} presenta al menos un heteroátomo, seleccionado de entre N, O y S.

En una realización de la presente invención se emplea un total de 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente, de 0,5 a 15 % en peso, con respecto al total del alcohol de fórmula (I) empleado.

En una realización de la presente invención, la mezcla de reacción es líquida a temperatura de reacción. Así, en el marco de la presente invención es posible que el alcohol de fórmula general (I) o, al menos, uno de sus isómeros, esté presente, al menos parcialmente, en la fase gaseosa.

En una realización de la presente invención, la transformación según el procedimiento de síntesis según la invención se desarrolla a una temperatura en el intervalo de 80 a 200 ºC, preferiblemente, de 100 a 200 ºC, más preferiblemente, en el intervalo de 110 a 170 ºC.

En una realización de la presente invención, la catálisis consiste en una catálisis homogénea. Por catálisis homogénea se entiende que el catalizador no se emplea de forma separada sobre un soporte sólido y que no se produce ninguna emulsión en la que los agentes reactivos reaccionen entre sí. Así, el o los catalizadores están disueltos completamente o al menos predominantemente en la mezcla de reacción, por ejemplo, en al menos el 90 % en mol, preferiblemente, al menos el 95 % en mol, con respecto al metal correspondiente del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos.

En una realización de la presente invención, la transformación según el procedimiento de síntesis según la invención se desarrolla en presencia de, al menos, un gas inerte. Los gases inertes adecuados se seleccionan de entre nitrógeno y gases nobles, particularmente, argón. En otra realización de la presente invención, el procedimiento según la invención se desarrolla en presencia de hidrógeno. En otra realización, el procedimiento según la invención se desarrolla en presencia de una mezcla de hidrógeno y, al menos, un gas inerte.

En una realización de la presente invención, la transformación según el procedimiento de síntesis según la invención se desarrolla a una presión en el intervalo de 0,1 a 5 MPa absolutos, que puede ser la presión propia del disolvente o del alcohol de fórmula (I) a temperatura de reacción o la presión de un gas como el nitrógeno, el argón o el hidrógeno. La transformación según el procedimiento de síntesis según la invención se desarrolla preferiblemente a una presión total de hasta 3 MPa absolutos, particularmente preferiblemente, a una presión total de 0,1 a 1 MPa absolutos.

Para el desarrollo del procedimiento de síntesis según la invención se puede proceder, por ejemplo, de forma que se mezcle alcohol de fórmula general (I) con base y, al menos, un compuesto de complejo soluble en aceite de, al menos, un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos.

En otra realización de la presente invención, el catalizador se produce in situ. Por ello se debe entender que el compuesto de complejo soluble en aceite de al menos un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente, compuestos de complejo de Ir(I), Ir(III), Ru(0), Ru(II) y Ru(III), más preferiblemente, un compuesto de complejo de Ru(II) que presenta preferentemente al menos un ligando L^1 no se aísla, sino que se produce *in situ* sin procesado adicional mezclando un compuesto de un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, dado el caso, en presencia de un agente reductor.

Muy especialmente preferible resulta que el catalizador se produzca mezclando un compuesto de partida de Ir(I), Ir(III), Ru(0), Ru(II) o Ru(III) y el ligando L^1, por ejemplo, mezclando el compuesto de partida de Ir(I), Ir(III), Ru(0-), Ru(II) o Ru(III) y el ligando L^1 con base y alcohol de fórmula general (I), dado el caso, en presencia de un agente reductor.

Compuestos de partida de iridio adecuados son, por ejemplo, $IrCl_3$, $IrCl_3{*}H_2O$, $[Ir(COD)Cl]_2$, $[Ir(COE)_2ClI]_2$, $[Ir(C_2H_4)_2Cl]_2[Ir(COD)OH]_2$, $[Ir(COD)MeO]_2$, $[IrCp{*}Cl_2]$, $[IrCpCl_2]$, $Ir_4(CO)_{12}$, $[Or(PPh_3)_2(CO)Cl]$, [Ir(acetilacetonato)$_3$], e [Ir(acetilacetonato)(COD)].

Compuestos de partida de rutenio adecuados son, por ejemplo, $Ru(p\text{-cimol})Cl_2]_2$, $[Ru(benzol)Cl_2]_y$, $[Ru(CO)_2Cl_2]_y$, en donde y se encuentra respectivamente en el intervalo de 1 a 1.000, $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$, [Ru(COD)(alilo)], $RuCl_3{\cdot}H_2O$, [Ru(acetilacetonato)$_3$], $[Ru(DMSO)_4Cl_2]$, [Ru(ciclopentadienilo)(CO)$_2$Cl], [Ru(ciclopentadienilo)(CO)$_2$H], [Ru(ciclopentadienilo)(CO)$_2$]$_2$, [Ru(Cp)(CO)$_2$Cl], [Ru(Cp*)(CO)$_2$H], [Ru(Cp*)(CO)$_2$]$_2$, [Ru(indenilo)(CO)$_2$Cl], [Ru(indenilo)(CO)$_2$H], [Ru(indenilo)(CO)$_2$]$_2$, rutenoceno, $[Ru(COD)Cl_2]_2$, [Ru(Cp*)(COD)Cl], $[RU_3(CO)_{12}]$, $[Ru(PPh_3)_4(H)_2]$, $[Ru(PPh_3)_3(Cl)_2]$, $[Ru(PPh_3)_3(CO)(Cl)_2]$, $[Ru(PPh_3)_3(CO)(Cl)(H)]$, $[Ru(PPh_3)_3(CO)(H)_2]$ y [Ru(ciclooctadienilo)(metilalilo)$_2$].

En donde Cp*: pentametilciclopentadienilo, COD: 1,5-ciclooctadienilo, metilalilo: 2-metilalilo.

Seleccionando el compuesto de un metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos y, particularmente, seleccionando el compuesto de partida de Ir(I), Ir(III), Ru(0), Ru(II) o Ru(III) se puede influir en la elección del o de los otros ligandos.

En una realización de la presente invención se pueden emplear el ligando L^1 y el compuesto del metal en cuestión del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos y, particularmente, el compuesto de partida de Ir(I), Ir(III), Ru(0), Ru(II) o Ru(III), en porciones estequiométricas, cada una con respecto al metal central. En otra variante se

puede emplear un exceso de ligando L^1 con respecto al metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, por ejemplo, de 1,1 a 5 equivalente/mol de L^1 por metal del grupo VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos.

En una realización de la presente invención se emplean de 0,001 a 5 % en mol de Ru(II) con respecto al alcohol de fórmula general (I).

En la transformación según el procedimiento de síntesis según la invención se forma agua *in situ* como subproducto. Resulta preferible separar el agua generada, también llamada agua de reacción.

En una realización de la presente invención, el agua de reacción se separa con un agente separador azeotrópico, por ejemplo, uno de los disolventes nombrados más arriba, particularmente, uno de los disolventes aromáticos nombrados más arriba. En una variante preferida se procede de forma que se emplea alcohol de fórmula general (I) como agente separador azeotrópico, puesto que es inmiscible en agua, para separar o eliminar continuamente el agua de reacción.

Preferiblemente, el agua se elimina continuamente durante la transformación por medio de un separador de agua.

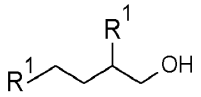
El procedimiento de síntesis según la invención se puede desarrollar en distintos recipientes de reacción en los que se puedan desarrollar reacciones de fluidos, dado el caso, con un espacio de gas. Recipientes de reacción adecuados se indican, por ejemplo, en K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04_087, capítulo 3.3 "Reactors for gas-liquid reactions". Como ejemplos cabe nombrar: reactores de tanque agitado, reactores tubulares y reactores de columnas de burbujeo.

El procedimiento de síntesis según la invención se puede desarrollar de forma discontinua, es decir, por lotes, o de forma continua o semidiscontinua con retorno o sin retorno. El tiempo medio de residencia de la masa de reacción generada en el recipiente de reacción puede situarse en el intervalo de 15 minutos a 100 horas.

En una realización de la presente invención, el procedimiento según la invención se desarrolla hasta la conversión completa del alcohol de fórmula general (I). En otra realización, la transformación se desarrolla únicamente hasta una conversión incompleta, por ejemplo, hasta entre 8 y 50 % en mol, preferiblemente, hasta 30 % en mol, y después de ello se procesa.

Sin tener que otorgar preferencia a una determinada teoría, es plausible que el procedimiento según la invención comprenda esencialmente tres reacciones. En primer lugar, el alcohol de fórmula (I) se deshidrogena oxidativamente, en concreto, al aldehído. Después, tiene lugar una condensación aldólica, seguida de una reducción.

Mediante la realización del procedimiento según la invención se obtiene un alcohol ramificado de fórmula general (II)

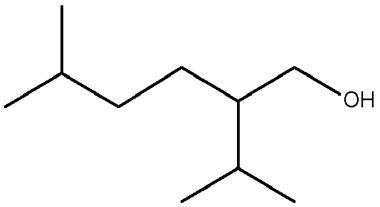


(II)

en la que los grupos R^1 son distintos o iguales, y de la forma en la que se han definido más arriba.

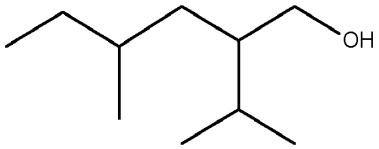
Si se emplea una mezcla de alcohol de fórmula general (I) con uno o varios isómeros como material de partida se obtiene generalmente una mezcla de alcoholes ramificados de fórmula general (II).

En una realización de la presente invención se obtiene alcohol ramificado de fórmula general (II.1)



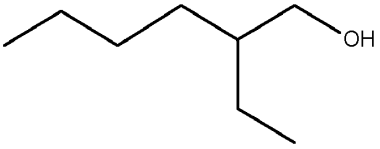
(II.1)

en la mezcla con alcohol de fórmula (II.1a).



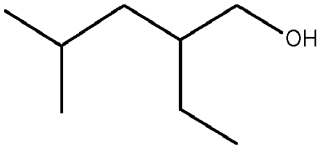
(II.1a)

En otra realización se obtiene alcohol ramificado de fórmula (II.2)



(II.2)

en la mezcla con alcohol de fórmula (II.2a).



(II.2a)

En una realización de la presente invención se obtiene como subproducto ácido de fórmula (III), por ejemplo, partiendo del isoamilalcohol como alcohol de fórmula (I), un ácido de fórmula

$$(CH_3)_2CH\text{-}(CH_2)\text{-}COOH.$$

En una realización de la presente invención se obtiene como subproducto éster de fórmula (IV), por ejemplo, partiendo del isoamilalcohol como alcohol de fórmula (I), un éster de fórmula

$$(CH_3)_2CH\text{-}(CH_2)\text{-}COO\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH(CH_3)_2$$

Este se puede saponificar durante la transformación.

Después de la síntesis real se procesa. Para el procesado se puede proceder, por ejemplo, de forma que se separe el alcohol ramificado de fórmula (II) del alcohol no transformado de fórmula general (I), así como de la base y del complejo, mediante destilación. El complejo y la base pueden quedar con sustancias poco volátiles con elevados puntos de ebullición en el fondo de destilación, tales como, por ejemplo, un producto de trimerización del alcohol de fórmula general (I), que se pueden reutilizar. El alcohol de fórmula general (I) no transformado también se puede volver a reconducir a la reacción. La separación térmica del alcohol ramificado de fórmula general (II) así como el éster, dado el caso, formado se puede efectuar según procedimientos conocidos en sí mismos, preferiblemente, en un evaporador o en una unidad de destilación que contenga evaporador y columna(s) que generalmente contenga(n) varias bases o una empaquetadura o un cuerpo de relleno.

El procedimiento según la invención permite preparar alcoholes ramificados de fórmula (I) con un buen rendimiento y muy buena pureza. Para su preparación no se puede partir solo de alcohol puro de fórmula general (I), sino que también se tienen que utilizar mezclas de isómeros, por ejemplo, aquellas que se pueden obtener por fermentación u otra descomposición biológica de sacáridos, particularmente, los denominados aceites de fusel, por ejemplo, alcohol de fusel (mezcla de isómeros a partir de 3-metilbutanol y 2-metilbutanol).

La sucesión de transformación y procesado por destilación se conoce también como ciclo en el marco de la presente invención.

Después de 3 a 100, particularmente, después de 3 a 10 ciclos, se acumula tanto subproducto, por ejemplo, ácido de fórmula general (III), que la conversión y el rendimiento disminuyen y la miscibilidad decrece considerablemente. Así pues, preferentemente después de entre 3 y 100 ciclos se desarrolla el procedimiento según la invención descrito al principio. De este modo, el ácido de fórmula general (III), en concreto como una sal, se elimina en su mayor parte, por ejemplo en al menos el 80 % en mol o, preferentemente, completamente, y se puede continuar con el procedimiento de síntesis según la invención, por ejemplo, añadiendo alcohol de fórmula (I), dado el caso, base, y aplicando calor.

En una realización de la presente invención, antes de continuar con el procedimiento de síntesis según la invención se destila el agua que ha permanecido a través de los pasos (a) y (b) primero en la fase orgánica, al menos parcialmente, por ejemplo, mediante destilación azeotrópica con alcohol de fórmula general (I) y solo después de ello se añade alcohol de fórmula general (I) y, dado el caso, base, para volver a activar la reacción de Guerbet.

La invención se explica con mayor detalle mediante un ejemplo práctico.

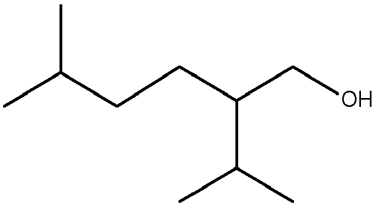
Ejemplo práctico:

Procedimiento de trabajo general:

La transformación se desarrolló en condiciones de inercia (recubrimiento de argón) en un matraz de 4 litros de tres bocas con agitador y refrigerante de reflujo. Se cargaron 2,240 kg de alcohol de fusel (mezcla de isómeros a partir de 3-metilbutanol y 2-metilbutanol, relación molar 80:20) y se añadieron 130 g de KOH con agitación. Se agitó

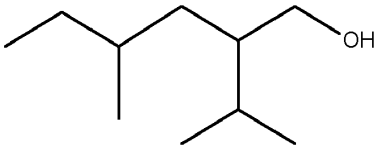
durante 10 minutos a temperatura ambiente y después se añadieron 9,7 g de trifenilfosfano. Se agitó durante 10 minutos más a temperatura ambiente y después se añadieron 3,6 g de $[Ru(COD)Cl_2]_2$. Se formó una suspensión de color marrón claro. La suspensión de color marrón claro en nitrógeno se transfirió a un reactor de vidrio de 4 litros de doble camisa inertizado con nitrógeno con separador de agua (eliminador continuo de agua) y con agitador de paletas inclinadas y se agitó durante 2 horas a 100 ºC. Después se añadió una solución de 3,4 g de bis-2,6-(dietilamin)lutidina, véase fórmula,

disuelta en 60 g de alcohol de fusel (mezcla de isómeros a partir de 3-metilbutanol y 2-metilbutanol, relación molar 80:20). Se calentó hasta 170 ºC (temperatura de la camisa) y se agitó con eliminación continua de agua durante un espacio de tiempo de 16 horas. Después se sustituyó el eliminador continuo de agua por una columna de destilación y se destiló el alcohol de fusel no transformado (a 4 $mbar_{absolutos}$ y 60 °C) y el compuesto (II.1)



(II.1)

y el producto bruto, que contiene (II.1a)



(II.1a)

a 3 $mbar_{absolutos}$ y 110 ºC. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se ajustó a presión normal mediante nitrógeno. Con ello, el 1er ciclo se dio por concluido.

En los siguientes ciclos se rellenó respectivamente con alcohol de fusel y KOH según la Tabla 1 y se repitió el primer ciclo.

Los resultados de los siguientes ciclos están recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de los ciclos de 1 a 4

ciclo	alcohol de fusel adicionado	KOH adicionado	cantidad de agua eliminada continuamente	alcohol de fusel destilado	producto bruto [(II.1) + (II.1a)] destilado
1	2300 g	130 g	150 ml	924 g	680 g
2	1820 g	140 g	150 ml	311 g	1070 g
3	1805 g	140 g	150 ml	480 g	990 g
4	1815 g	170 g	170 ml	167 g	994 g

Después de finalizar el 4º ciclo, en el reactor de vidrio se encontraba tanto sólido en el residuo de la destilación que el agitador se veía gravemente obstaculizado y el sólido ya no se disolvía completamente en aceite de fusel. Se mezcló el residuo de la destilación con 2,5 litros de agua y 1 litro de aceite de fusel. Se obtuvo una solución monofásica que se dividió en tres porciones grandes que se extrajeron respectivamente con 0,5 litros de agua. En total se obtuvieron 4 litros de fase acuosa (que contenía 4 ppm de compuestos de Ru) y en total aproximadamente un litro de fase orgánica (que contenía 520 ppm de compuestos de Ru). La fase orgánica se volvió a llenar en el reactor de vidrio, se aplicaron 140 g de KOH y un litro de aceite de fusel y así comenzó el 5º ciclo. Los resultados de los ciclos 5 y 6 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de los ciclos de 5 y 6

ciclo	alcohol de fusel adicionado	KOH adicionado	cantidad de agua eliminada continuamente	alcohol de fusel destilado	producto bruto [(II.1) + (II.1a)] destilado
5	1000 g	140 g	85 ml	523 g	567 g
6	2000 g	180 g	100 ml	407 g	792 g

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un alcohol ramificado de fórmula general (II)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHR^1\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (II)$$

a partir de al menos un alcohol de fórmula (I)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (I),$$

además de al menos un compuesto de complejo de al menos un metal de los grupos VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, que se selecciona de compuestos de complejo que tienen al menos un ligando L^1 que es al menos bidentado, en donde al menos un sitio de coordinación de L^1 es un átomo de nitrógeno y en donde el compuesto de complejo presenta, en al menos uno de los disolventes tolueno, m-xileno, n-hexano o alcohol de fórmula general (I) o alcohol ramificado de fórmula general (II) una solubilidad de al menos 0,5 g/l, medida a temperatura ambiente,
en donde la mezcla que se puede obtener mediante la reacción, que contiene al menos el alcohol de fórmula general (I) o al menos el alcohol ramificado de fórmula general (II) y, además, el compuesto de complejo y al menos un ácido de fórmula general (III)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}COOH \qquad (III)$$

en forma de una de sus sales,
en donde los grupos R^1 se seleccionan de alquilo C_2-C_{10}, lineal o ramificado, se procesa

(a) tratando la mezcla con agua, que puede contener un hidróxido de metal alcalino,
(b) extrayendo la o las sales de ácido de fórmula general (III)

y la mezcla que se puede obtener así se emplea para volver a activar la reacción de Guerbet para preparar alcohol ramificado de fórmula general (II) añadiendo alcohol de fórmula general (I) y, dado el caso, una base.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla contiene tanto al menos un alcohol de fórmula general (I) como también al menos un alcohol ramificado de fórmula general (II).

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se desarrolla a temperaturas en el intervalo de 5 a 60 °C.

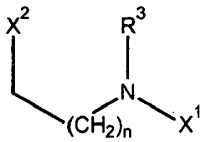
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** R^1 se selecciona entre etilo, n-propilo, n-butilo e isopropilo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto de complejo soluble en aceite se selecciona a partir de los compuestos de complejo de Ir(I), Ir(III), Ru(0), Ru(II) y Ru(III).

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** L^1 se selecciona entre ligandos bidentados y tridentados que coordinan con el metal central a través de uno o varios átomos de nitrógeno y, dado el caso, uno o más átomos de carbeno-carbono.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto de complejo soluble en aceite presenta al menos otro ligando, seleccionado de CO, pseudohalogenuros, compuestos de carbonilo orgánicos, compuestos aromáticos, olefinas, fosfanos, hidruro y halogenuros.

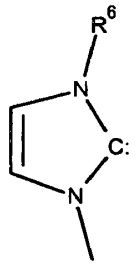
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (V)



(V)

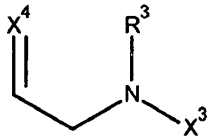
en donde las variables se seleccionan como sigue:

R^3 se selecciona de hidrógeno y alquilo C_1-C_5,
n se selecciona de cero y uno,
X^1 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_5 y $(CH_2)_{n+1}$-X^2,
X^2 se selecciona de NR^4R^5, 2-piridilo e imidazol-2-il-idenilo de fórmula



R^4, R^5 son distintas o iguales y se seleccionan de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3,
R^6 se selecciona de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (VI)

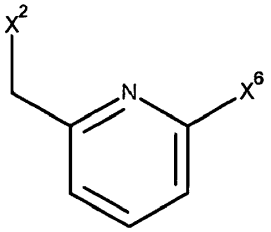


(VI)

en donde las variables se seleccionan como sigue:

R^3 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo,
X^3 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_5 y CH_2=X^4,
X^4 se selecciona de NR^4 y
R^4 se selecciona de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

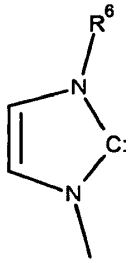
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (VII)



(VII)

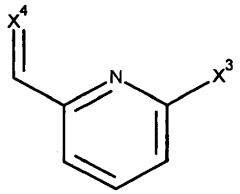
en donde las variables se seleccionan como sigue:

X^6 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_5 y CH_2=X^2,
X^2 se selecciona de NR^4R^5, 2-piridilo e imidazol-2-il-idenilo de fórmula



R^4, R^5, son distintos o iguales y se seleccionan de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3,
R^6 se selecciona de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** L^1 se selecciona de compuestos de fórmula general (VIII)

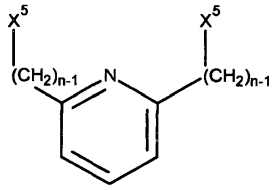


(VIII)

en donde las variables se seleccionan como sigue:

X^3 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_5 y CH_2=X^4,
X^4 igual o distinto y seleccionado de N-R^4,
R^4 se selecciona de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_8, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

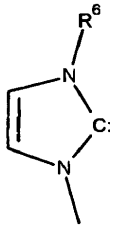
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** L^1 se selecciona de compuestos de fórmula (IX)



(IX)

en donde las variables se seleccionan como sigue:

n igual o distinto y, en cada caso, cero o uno
X^5 en cada caso igual y seleccionado de NR^4R^5, 2-piridilo e imidazol-2-il-idenilo de fórmula



R^4, R^5, distintos o iguales y seleccionados de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3,
R^6 se selecciona de alquilo C_1-C_{10}, cicloalquilo C_3-C_{10}, bencilo y fenilo, no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C_1-C_3.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** en el paso (a) se emplean agua y mezcla que contiene alcohol de fórmula general (I) y/o alcohol ramificado de fórmula (II), además de compuesto de complejo soluble en aceite y ácido de fórmula (III), en una relación de volumen en el intervalo desde 0,5 a 1 hasta 2 : 1.

14. Procedimiento para preparar alcoholes ramificados de fórmula general (II),

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHR^1\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (II)$$

haciendo reaccionar al menos un alcohol de fórmula general (I)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (I),$$

en donde los grupos R^1 se seleccionan de alquilo C_2-C_{10}, lineal o ramificado, en presencia de al menos un compuesto de complejo de al menos un metal de los grupos VIII, IX o X de la tabla periódica de los elementos, que se selecciona de compuestos de complejo que tienen al menos un ligando L^1 que es al menos bidentado, en donde al menos un sitio de coordinación de L^1 es un átomo de nitrógeno, y en donde el compuesto de complejo presenta una solubilidad de al menos 0,5 g/l en al menos uno de los disolventes tolueno, m-xileno, n-hexano o alcohol de fórmula general (I) o en alcohol ramificado de fórmula general (II), medida a temperatura ambiente, **caracterizado porque** se separan subproductos seleccionados de ácidos de fórmula general (III)

$$R^1\text{-}CH_2\text{-}COOH \qquad (III)$$

en forma de una de sus sales según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.