

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 375**

51 Int. Cl.:

C07C 5/22 (2006.01)

C07C 13/615 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 5/27 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2011 PCT/JP2011/075694**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO2012063809**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011 E 11840080 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2639214**

54 Título: **Método para producir 1,3-dimetiladamantano**

30 Prioridad:

12.11.2010 JP 2010254189

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

MATSUURA, YUTAKA y
KITAMURA, MITSUHARU

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 620 375 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

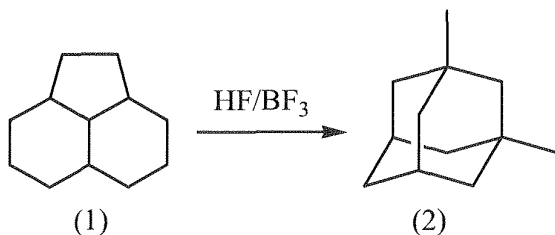
Método para producir 1,3-dimetiladamantano

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir 1,3-dimetiladamantano representado por la siguiente fórmula (2) de manera industrialmente ventajosa a partir de perhidroacenafteno representado por la siguiente fórmula (1) mediante el uso de catalizadores de HF·BF₃.

10

[Fórmula química 1]

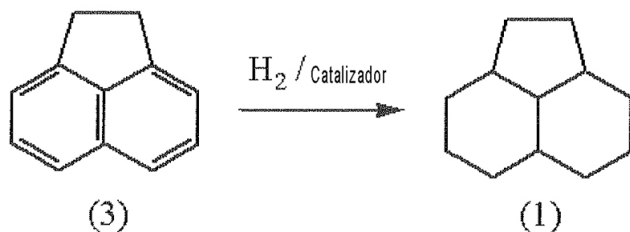
15 **Técnica anterior**

Se espera que el 1,3-dimetiladamantano sea útil como material de diversos tipos de productos químicos finos como fármacos, y se espera que un ácido dicarboxílico y un diol del mismo sean útiles como material polimérico altamente funcional.

20

De manera convencional, el documento de patente 1 describe la hidrogenación de acenafteno representado por la siguiente fórmula (3) para obtener perhidroacenafteno (en adelante puede denominarse simplemente "PHA") representado por la siguiente fórmula (1) que incluye cuatro tipos de estereoisómeros.

25 [Fórmula química 2]

30

De acuerdo con el documento de patente 2, se conoce un método de obtención de 1,3-dimetiladamantano a partir de PHA usando un catalizador de zeolita que se somete a intercambio iónico con Ca y La y que contiene Pt y Re, en presencia de H₂ y HCl. Sin embargo, el método de obtención de 1,3-dimetiladamantano a partir de PHA tiene el problema de que el rendimiento es de tan solo el 38,7 % y que el Pt y el Re del catalizador son costosos.

35

Para producir adamantano sin sustituyente, se conoce una tecnología que usa tetrahidrodiclopentadieno como materia prima y HF·BF₃ como catalizadores (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 3, 4 y 5). Sin embargo, hasta ahora no se conoce ningún método de producción selectiva de 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento mediante el uso de catalizadores de HF·BF₃.

40

Para producir 1,3-dimetiladamantano mediante el uso de un catalizador ácido, se conoce un método que usa cloruro de aluminio. Sin embargo, para obtener 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento, es indispensable usar 1,2-dicloroetano, que es costoso, como componente del catalizador. Además, el cloruro de aluminio no es reutilizable y por tanto se genera una gran cantidad de residuos derivados del cloruro de aluminio. Por estas razones, el método que usa cloruro de aluminio no es industrialmente ventajoso (documentos de patente 6 y 7).

45 **Lista de referencias**

Bibliografía de patentes

50

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa puesta a disposición del público para inspección n.º Sho-62-265238

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa para la presentación de oposiciones n.º Sho-52-2909

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa para la presentación de oposiciones n.º Sho-55-38935

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa puesta a disposición del público para inspección N° 2001-151705

Documento de patente 5: WO2009/139319

Documento de patente 6: Publicación de patente japonesa para la presentación de oposiciones n.º Hei-4-37052

Documento de patente 7: JP 63 295519 A

Sumario de invención

Problema técnico

Un problema que va a resolver la presente invención es proporcionar un método para producir 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento, que resuelve los problemas descritos anteriormente de la técnica convencional, sin necesidad de un catalizador costoso y que permite recuperar un catalizador usado.

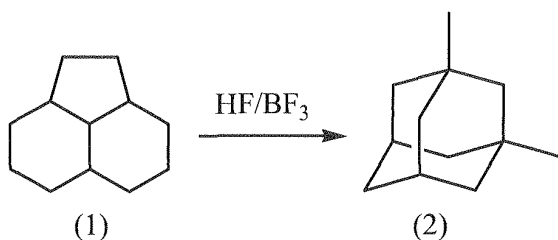
Solución al problema

Los presentes inventores, como resultado de la acumulación de estudios activos sobre una reacción de isomerización para obtener 1,3-dimetiladamantano a partir de perhidroacenafteno como materia prima, encontraron un método industrialmente ventajoso que es capaz de producir 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento, por el cual los catalizadores de HF·BF₃ son eficaces y recuperables en condiciones de reacción limitadas y no es necesario ningún disolvente, y de este modo lograron la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a lo siguiente.

<1> Un método para producir 1,3-dimetiladamantano representado por la siguiente fórmula (2) mediante una reacción de isomerización de esqueleto usando, como catalizadores, de 0,5 a 1,5 partes en peso de HF y de 0,05 a 0,5 partes en peso de BF₃ por 1 parte en peso de perhidroacenafteno representado por la siguiente fórmula (1) a una temperatura de reacción de 60 a 110 °C:

[Fórmula química 3]



<2> El método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con <1>, en el que HF y BF₃ se recuperan de una disolución del producto de reacción y se reutilizan para la reacción.

<3> El método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con <1> o <2>, en el que una fase con los catalizadores separada de la disolución del producto de reacción mediante separación líquido-líquido se introduce en una torre de destilación en la que se hace circular al menos un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno, hexano y heptano, recuperando de este modo BF₃ y HF y usando BF₃ y HF para la reacción.

<4> El método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <3>, en el que la temperatura de reacción es de 60 a 90 °C.

<5> El método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con uno cualquiera de <1> a <3>, en el que la temperatura de reacción es de 80 a 105 °C.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con un método de la presente invención, no se usa disolvente. Por tanto, no es necesaria una etapa de

eliminar el disolvente ni las sustancias desnaturalizadas del mismo. Además, no se requiere catalizador costoso, y puede recuperarse el catalizador usado. Por tanto, puede producirse 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento y ventajosamente en lo que se refiere al coste a la vez que se reduce la carga medioambiental.

5 Descripción de realizaciones

A continuación la presente invención se describirá en detalle. Un método de producción de acuerdo con la presente invención es un método para producir 1,3-dimetiladamantano a partir de perhidroacenafteno como materia prima mediante el uso de HF·BF₃ como catalizadores sin usar ningún disolvente. En esta memoria descriptiva, "HF·BF₃" indica un estado donde HF y BF₃ coexisten en un sistema de reacción, y puede representarse como HF·BF₃, HF/BF₃ o HF:BF₃. George A. Olah es un investigador líder en ácidos fuertes, y el libro de George A. Olah *et al.*, "SUPERACIDS", describe en la página 51 que HF·BF₃ en un sistema de reacción está en el siguiente estado de equilibrio.

15 [Fórmula química 4]



Hay cuatro tipos de estereoisómeros de PHA. Los isómeros se usan como material por separado o en un estado mezclado. El PHA puede prepararse mediante un método conocido descrito en la técnica anterior.

El HF, que es un catalizador, se usa en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 1,5 partes en peso, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 0,7 partes en peso, por 1 parte en peso de PHA como materia prima. Cuando el HF se usa en una cantidad inferior a 0,5 partes en peso, el rendimiento de 1,3-dimetiladamantano disminuye. Cuando el HF se usa en una cantidad superior a 1,5 partes en peso, se obtiene 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento; pero cuando la cantidad de HF es excesiva, se produce una carga sobre la separación y recuperación del HF que no es industrialmente práctica.

El BF₃ se usa en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 0,5 partes en peso, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 0,2 partes en peso por 1 parte en peso de PHA como materia prima. Cuando el BF₃ se usa en una cantidad inferior a 0,05 partes en peso, la reacción de isomerización no se realiza suficientemente, y por tanto la selectividad y el rendimiento de 1,3-dimetiladamantano disminuyen. Cuando el BF₃ se usa en una cantidad superior a 0,5 partes en peso, el rendimiento de adamantano aumenta, pero se genera una gran cantidad de compuesto de alto punto de ebullición. Teniendo en cuenta la carga en una etapa de separación y purificación, el uso de tal cantidad de BF₃ no es industrialmente práctico. Además, la presión de reacción es demasiado alta, lo cual es industrialmente problemático.

El rendimiento sustancial de 1,3-dimetiladamantano puede aumentarse recuperando y reutilizando el 1-etiladamantano, que es un producto intermedio de reacción.

Para la reacción de isomerización de esqueleto de acuerdo con la presente invención, no se necesita disolvente.

Una temperatura de reacción preferible es de 60 °C o superior, 70 °C o superior, u 80 °C o superior. Una temperatura de reacción preferible es de 110 °C o inferior, 105 °C o inferior o 90 °C o inferior. Por ejemplo, es preferible una temperatura en el intervalo de 60 °C a 110 °C, en el intervalo de 60 °C a 90 °C, en el intervalo de 80 °C a 105 °C o similar. Un intervalo preferible de temperatura de reacción no se limita a una combinación de dichos intervalos de temperatura. Cuando la temperatura de reacción es inferior a 60 °C, la reacción es extremadamente lenta. Cuando la temperatura de reacción es superior a 110 °C, la velocidad de reacción es alta, pero es difícil controlar la reacción y la cantidad de compuesto de alto punto de ebullición aumenta. Por tanto, el rendimiento y la selectividad disminuyen, lo que no es deseable.

El tiempo de reacción, que varía según la cantidad de PHA y la temperatura de reacción, es de 2 a 10 horas.

Es preferible que haya instalaciones para devolver el 1-etiladamantano sin reaccionar, obtenido en la etapa de separación y purificación, a un tanque de reacción. Cuando el producto de reacción se deja en reposo tras la reacción, se separan dos fases, concretamente, una fase orgánica que contiene adamantano y una fase con los catalizadores que contiene un compuesto de alto punto de ebullición generado como subproducto. Por tanto, es preferible que haya instalaciones para la separación líquido-líquido. Alternativamente, puede usarse también una etapa de recuperación del catalizador para realizar la separación líquido-líquido. En esta memoria descriptiva, la "etapa de recuperación de catalizador" es una etapa de recuperación de HF y BF₃ a partir de una disolución de reacción obtenida tras la reacción de isomerización. La etapa de recuperación del catalizador se lleva a cabo como se indica a continuación. La cantidad total de disolución de reacción o la fase con los catalizadores se introduce en la torre de destilación en la que se hace circular el hidrocarburo. Así se recupera el HF que tiene un punto de ebullición de 20 °C en forma de líquido de un condensador en la parte superior de la torre, y se recupera el BF₃, que tiene un punto de ebullición de -100 °C y por tanto no se licúa en el condensador, se recupera de la parte superior de la torre en forma de gas. Una disolución de hidrocarburo que contiene 1,3-dimetiladamantano se recupera de la

parte inferior de la torre.

Se obtiene una disolución del producto de reacción en forma de líquido que contiene 1,3-dimetiladamantano, 1-etiladamantano como producto intermedio de la reacción, un subproducto y HF-BF₃. Cuando permanece en reposo, la disolución del producto de reacción se separa en dos fases, concretamente, una fase orgánica que contiene 1,3-dimetiladamantano y una fase con los catalizadores que contiene un compuesto de alto punto de ebullición generado como subproducto. Por tanto, la fase orgánica puede obtenerse mediante separación líquido-líquido. La fase con los catalizadores separada se introduce en la torre de destilación en la que se hacen circular uno o más tipos de hidrocarburo que se seleccionan del grupo que consiste en, por ejemplo, benceno, tolueno, hexano, heptano y similares. Así puede recuperarse el BF₃ de la parte superior de la torre y el HF puede recuperarse del condensador de la parte superior de la torre, y ambos se pueden reutilizar como catalizadores. La fase orgánica obtenida se neutraliza y se lava con agua, y después se trata con un método habitual de destilación o similar para purificación. Así puede obtenerse 1,3-dimetiladamantano.

Alternativamente, la disolución del producto de reacción puede no dejarse en reposo y por tanto no se separaría en dos fases, concretamente, la fase orgánica que contiene 1,3-dimetiladamantano y la fase con los catalizadores que contiene un compuesto de alto punto de ebullición generado como subproducto. Toda la disolución del producto de reacción puede introducirse en la torre de destilación descrita anteriormente en la que se hace circular el hidrocarburo. En este caso también, el BF₃ puede recuperarse de la parte superior de la torre y el HF puede recuperarse del condensador en la parte superior de la torre y ambos pueden reutilizarse como catalizadores. Una disolución de hidrocarburo que contiene 1,3-dimetiladamantano puede recuperarse de la parte inferior de la torre. La cantidad de hidrocarburo usado en este procedimiento es de 1,5 a 3 partes en peso por 1 parte en peso del 1,3-dimetiladamantano generado.

La disolución de hidrocarburo obtenida que contiene 1,3-dimetiladamantano se neutraliza y se lava con agua, y después se trata con un método habitual de destilación o similar para purificar. Así puede obtenerse el 1,3-dimetiladamantano.

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá específicamente mediante ejemplos. La presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. Se analizaron los productos de reacción en un aparato de cromatografía de gases (aparato de GC) en las siguientes condiciones.

Aparato: GC-17A (producido por Shimadzu Corporation)

Columna: HR-1 (producida por Shinwa Chemical Industries, Ltd.)

Condiciones de análisis: temperatura de inyección 310 °C; temperatura del detector. 310 °C

Temperatura de la columna: se mantiene a 100 °C durante 0 minutos, después se aumenta hasta 300 °C a 5 °C/min., después se mantiene a 300 °C durante 5 minutos

Detector: Detector de ionización de llama (FID)

Método: Se extrae la disolución del producto de reacción en un receptor de polipropileno que contiene agua destilada. La cantidad de agua destilada puede ser cualquier cantidad que sea suficiente para el HF preparado para la reacción. Se deja en reposo la disolución del producto de reacción para obtener una fase orgánica mediante separación líquido-líquido. Se lava la fase orgánica una vez con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 2 % (hidróxido de sodio: producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; agua: agua destilada), y se lava una vez con agua destilada. A 0,2 g de la fase orgánica obtenida se le añaden 0,1 g de dibencilo, que es una sustancia patrón interna (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Se diluye la sustancia resultante con heptano, y después se introduce en el aparato de cromatografía en gel.

<Ejemplo 1>

Se sometió el PHA a una reacción de isomerización usando un autoclave Hastelloy que tiene una capacidad de 0,5 l y que incluye un aparato de agitación electromagnético, un aparato de calentamiento, una boca para introducir gases y líquidos y una boca de descarga del producto de reacción. Se introdujeron 50 g (2,5 mol) de HF producido por Morita Chemical Industries Co., Ltd. y 100 g (0,6 mol) de PHA en un reactor, y se añadieron 16 g (0,24 mol) de BF₃ producido por Stella Chemifa Corporation. Después, se calentaron estas sustancias hasta una temperatura de 100 °C con el aparato de calentamiento sin disolvente, y se agitó durante 4 horas mientras se mantenía la temperatura a 100 °C. Se tomaron muestras de la disolución del producto de reacción. El rendimiento de 1,3-dimetiladamantano fue del 77 % con respecto al PHA como materia prima. El rendimiento de 1-etiladamantano como producto intermedio fue del 15 % con respecto al PHA como materia prima, pero no se observó ningún compuesto de alto punto de ebullición. Después, al permanecer en reposo, se separó la disolución del producto de reacción en

dos fases, concretamente, una fase orgánica que contenía 1,3-dimetiladamantano y una fase con los catalizadores. Se obtuvo la fase con los catalizadores mediante separación líquido-líquido. Esta fase separada se introdujo en una torre de destilación en la que se hizo circular heptano. Así se recuperó casi todo el BF_3 de la parte superior de la torre, y se recuperó casi todo el HF de un condensador en la parte superior de la torre.

5

<Ejemplo 2>

Se llevó a cabo una reacción básicamente en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 excepto que se usaron el HF y el BF_3 recuperados en el ejemplo 1. El rendimiento de 1,3-dimetiladamantano fue del 75 %, y no se observó desactivación de los catalizadores. Como en el ejemplo 1, no se observó ningún compuesto de alto punto de ebullición.

10

<Ejemplo 3>

Se sometió el PHA a una reacción de isomerización usando un autoclave Hastelloy que tiene una capacidad de 0,5 l y que incluye un aparato de agitación electromagnético, un aparato de calentamiento, una boca para introducir gases y líquidos y una boca de descarga del producto de reacción. Se introdujeron 50 g (2,5 mol) de HF producido por Morita Chemical Industries Co., Ltd. y 100 g (0,6 mol) de PHA en un reactor, y se añadieron 16 g (0,24 mol) de BF_3 producido por Stella Chemifa Corporation. Después, se calentaron estas sustancias hasta una temperatura de 80 °C con el aparato de calentamiento sin disolvente, y se agitó durante 4 horas mientras se mantenía la temperatura a 80 °C. Se tomaron muestras de la disolución del producto de reacción. El rendimiento de 1,3-dimetiladamantano fue del 51 % con respecto al PHA como materia prima. El rendimiento de 1-etiladamantano como producto intermedio fue del 42 % con respecto al PHA como materia prima, pero no se observó ningún compuesto de alto punto de ebullición. Después, al permanecer en reposo, se separó la disolución del producto de reacción en dos fases, concretamente, una fase orgánica que contenía 1,3-dimetiladamantano y una fase con los catalizadores. Se obtuvo la fase con los catalizadores mediante separación líquido-líquido. Esta fase separada se introdujo en una torre de destilación en la que se hizo circular heptano. Así se recuperó casi todo el BF_3 de la parte superior de la torre, y se recuperó casi todo el HF de un condensador de la parte superior de la torre.

15

20

25

30

<Ejemplo 4>

Se llevó a cabo una reacción básicamente en las mismas condiciones que las del ejemplo 3 excepto que se usaron el HF y el BF_3 recuperados en el ejemplo 3. El rendimiento de 1,3-dimetiladamantano fue del 51 %, y no se observó desactivación de los catalizadores. Como en el ejemplo 3, no se observó ningún compuesto de alto punto de ebullición.

35

<Ejemplo comparativo 1>

Se llevó a cabo una reacción básicamente en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 excepto que la temperatura de reacción fue de 50 °C. El rendimiento de 1,3-dimetiladamantano fue de sólo un 32 %.

40

<Ejemplo comparativo 2>

Se llevó a cabo una reacción básicamente en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 excepto que la temperatura de reacción fue 130 °C. El rendimiento de 1,3-dimetiladamantano fue del 63 %, pero se generó un 15 % de compuesto de alto punto de ebullición, que no es deseable.

45

Aplicabilidad industrial

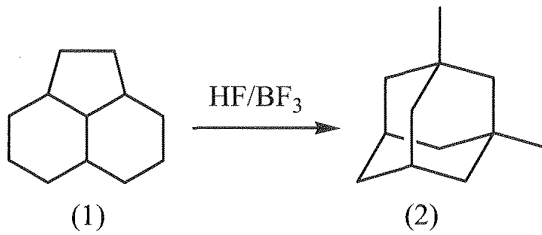
De acuerdo con la presente invención, no se usa disolvente. Por tanto, no es necesaria una etapa de eliminación del disolvente y de las sustancias desnaturalizadas del mismo. Además, no se requiere un catalizador costoso, y el catalizador usado puede recuperarse y reutilizarse. Puede producirse 1,3-dimetiladamantano con alto rendimiento y ventajosamente en lo que se refiere al coste a la vez que se reduce la carga medioambiental.

55

REIVINDICACIONES

1. Método para producir 1,3-dimetiladamantano representado por la siguiente fórmula (2) mediante una reacción de isomerización de esqueleto usando, como catalizadores, de 0,5 a 1,5 partes en peso de HF y de 0,05 a 0,5 partes en peso de BF₃ por 1 parte en peso de perhidroacenafteno representado por la siguiente fórmula (1) a una temperatura de reacción de 60 a 110 °C:

[Fórmula química 1]



2. Método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el HF y el BF₃ recuperados de una disolución del producto de reacción se reutilizan para la reacción.
3. Método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que una fase con los catalizadores separada de la disolución del producto de reacción mediante separación líquido-líquido se introduce en una torre de destilación en la que se hace circular al menos un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en benceno, tolueno, hexano y heptano, recuperando de este modo el BF₃ y el HF que se usan para la reacción.
4. Método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de reacción es de 60 a 90 °C.
5. Método para producir 1,3-dimetiladamantano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de reacción es de 80 a 105 °C.