

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 068**

51 Int. Cl.:

C07C 29/38 (2006.01)

C07C 33/025 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2011 PCT/EP2011/067244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2012 WO12045707**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2011 E 11764539 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2625157**

54 Título: **Producción de alcoholes homoalílicos en presencia de catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente, en condiciones de reacción en fase gaseosa**

30 Prioridad:

05.10.2010 EP 10186581

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

25.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STOCK, CHRISTOPH;
GERHARD, DIRK y
EBEL, KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 639 068 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

Producción de alcoholes homoalílicos en presencia de catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente, en condiciones de reacción en fase gaseosa

5 La invención se refiere a la preparación selectiva de alcoholes homoalílicos a partir de alquenos y aldehídos o cetonas en presencia de catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente, en condiciones de reacción en fase gaseosa.

10 Los alcoholes homoalílicos se pueden preparar, por ejemplo, mediante una técnica conocida como conversión de reacción de Prins que generalmente se refiere a la adición electrofílica de un aldehído o cetona a un alqueno seguido de la adición de un nucleófilo al producto intermedio resultante. Para este propósito también puede optarse por una reacción de eno, que comúnmente se conoce como reacción pericíclica, en la que se hace reaccionar un alqueno que lleva un hidrógeno en posición alílica, con un compuesto que tiene un enlace múltiple. Funciona peor, cuanto mayor sea el grado de sustitución en la posición alílica que transporta el protón transferido.

15 A continuación, se resume el estado de la técnica:

En JACS 1955, 77, 4666-8 se describe la adición térmica no catalizada de paraformaldehído a olefinas terminales con sustituyentes dialquílicos a presión elevada y temperatura elevada. En particular, se describe la reacción de isobuteno a 3-metil-3-buten-1-ol y se muestran los efectos de diversas condiciones de reacción.

20 De JACS 1982, 104, 555-63 se conoce la reacción de Prins catalizada de aldehídos. En las reacciones eno de aldehídos (paraformaldehído) catalizadas por un ácido de Lewis, se presenta el complejo formado entre el ácido de Lewis y alcohol como generalmente problemático, ya que es sensible a la solvólisis. Además, es un ácido prótico fuerte que puede protonar el enlace doble.

25 En el documento US 4,511,751 se describe la reacción de isobuteno y/o butanol terciario con formaldehído en una solución acuosa ácida. Debido a que se elimina la función del alcohol, el producto de reacción (a temperaturas > 150 °C) no es isoprenol, el alcohol insaturado, sino isopreno.

30 Chem. Commun. 992-3 muestra que la inmovilización directa de catalizadores puede ser desfavorable para materiales de soporte inorgánicos porque puede conducir a la pérdida de actividad debido a la lixiviación. De forma alternativa, se piensa que se puede anclar el catalizador metálico (SnCl₄) en el soporte mediante tetraalquilamonio (MCM-41), y por tanto, se podría mantener la actividad. El catión se une mediante una funcionalidad de siloxano covalentemente a la superficie del soporte, y dicha fijación química requiere varias reacciones químicas. Las reacciones de isobuteno con paraformaldehído en medio no acuoso han confirmado la hipótesis.

35 Según Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 815-9, los sistemas catalizadores SILP (supported ionic liquid phase) pueden usarse para la hidroformilación de olefinas (catalizada por Rh), reacciones de Heck (catalizadas por Pd) e hidroaminación (catalizadas por Rh, Pd y Zn). Los complejos de metal de transición se disuelven en una película delgada de líquido iónico, que se mantiene sobre un sólido poroso con una superficie extensa mediante fisorción o anclaje covalente.

40 En Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2881-2884 así como en la base de datos de Chemical Abstracts Service sobre Shiyou Huagong, 2010, 39 (8), 909-912, se describen procedimientos para la preparación de isoprenol a partir de isobuteno mediante reacción de Prins con formaldehído mediante un catalizador inmovilizado en fase sólida.

45 El objetivo técnico fue la producción selectiva de alcoholes homoalílicos por reacción de alquenos con aldehídos o cetonas en condiciones de reacción suaves, por ejemplo, presión normal. Fue necesario encontrar un catalizador adecuado para ello. Dicha reacción, convenientemente, debería tener lugar en presencia de agua, dado que a menudo, se utiliza formaldehído como material de partida, que a su vez resulta económico en forma acuosa. Convenientemente, el procedimiento, debería llevarse a cabo de forma continua, lo que requiere mantener la actividad del catalizador. Además, se desea un alto rendimiento espacio-tiempo.

50 El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la producción de alcoholes homoalílicos por reacción catalítica de alquenos C₃-C₆ lineales o ramificados con aldehídos o cetonas, caracterizado porque la reacción tiene lugar en la fase gaseosa en presencia de catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente, en el que los catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente son líquidos iónicos hidrófobos, que se seleccionan de sales de imidazolio que están unidas de forma no covalente a un soporte y que comprenden al menos un ácido de Lewis, en el que la solubilidad en agua del líquido iónico hidrófobo a 20 °C y 100 kPa es inferior a 100 g de agua en 1000 g de líquido iónico. Es conveniente que el catalizador permanezca activo y así se consiga una reacción continua. Es particularmente conveniente que el procedimiento de producción hallado permita la presencia de agua.

55 Fue sorprendente que debido a la aplicación de la tecnología SILP (supported ionic liquid phase; en el presente documento se denomina "fase líquida iónica inmovilizada") se obtuviera una selectividad elevada en la reacción, por ejemplo, de olefinas con formaldehído acuoso para dar alcohol homoalílico. Además, se ha descubierto que el sistema inmovilizado en fase líquida iónica se mantiene activo durante la reacción. Mediante reacción en la fase

gaseosa, la olefina usada en exceso y no consumida puede introducirse de nuevo en la reacción.

La reacción es posible bajo presión normal.

5 A continuación, se describe el sistema catalizador que se usó:

10 Por el término "líquidos iónicos" se entienden en el presente documento sales (compuestos de cationes y aniones) que a una presión normal (100 kPa), tienen un punto de fusión <350 °C, preferentemente <300 °C, de forma particularmente preferente <250 °C, y siendo lo más preferente <100 °C. En un modo de realización particularmente preferente, los líquidos iónicos están a presión normal (100 kPa) y en estado líquido a la temperatura de reacción.

En el que

R1 y R3 representan un radical orgánico, inerte bajo las condiciones de reacción, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

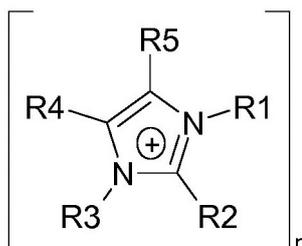
15 R2, R4 y R5 representan un átomo de hidrógeno o un radical orgánico, inerte bajo las condiciones de reacción, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

y n es 1, 2 ó 3.

20 De acuerdo con la presente invención, se seleccionan los líquidos iónicos de sales de imidazolio.

Se prefieren los cationes de imidazolio tal como se indican en la siguiente fórmula I.

Fórmula I:



en la que

25 R1 y R3 representan un radical orgánico, inerte bajo las condiciones de reacción, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R2, R4 y R5 representan un átomo de hidrógeno o un radical orgánico inerte bajo las condiciones de reacción, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

X representa un anión y

30 n es 1, 2 ó 3.

En la fórmula I, R1 y R3 representan, preferentemente de forma independiente, un radical orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. En particular, R1 y R3 son un radical alifático, aralifático o aromático, en particular, un radical alifático, aralifático o aromático sin otros heteroátomos, por ejemplo, para un grupo alquilo. De forma particularmente preferente, R1 y R3 representan cada uno de forma independiente un grupo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, por ejemplo, un grupo alquilo C₁-C₄ tal como metilo, etilo, propio, rutilo, isobárico.

En la fórmula I, R2, R4 y R5 representan preferentemente de forma independiente un átomo de hidrógeno o un radical orgánico de 1 a 10 átomos de carbono; en particular, R2, R4 y R5 representan un átomo de hidrógeno o un radical alifático, aralifático o aromático. Más preferentemente, R2, R4 y R5 representan cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, en particular, R2, R4 y R5 representan, cada uno de forma independiente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propio, butilo, isobutilo. Más preferentemente, representan R2, R4 y R5 respectivamente un átomo de hidrógeno.

45 Los líquidos iónicos pueden contener aniones inorgánicos u orgánicos. Dichos aniones están listados, por ejemplo, en los documentos WO 03/029329, WO 2007/076979, WO 2006/000197 y WO 2007/128268.

Se consideran como aniones, en particular, los de

50 -el grupo de haluros y compuestos que contienen halógenos con las fórmulas: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, AlBr₄⁻, FeCl₄⁻, BCl₄⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, ZnCl₃⁻, SnCl₃⁻, CuCl₂⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, C₈F₁₇SO₃⁻, (CF₃SO₃)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, CF₃CO₂⁻, CCl₃CO₂⁻, CN⁻, SCN⁻, OCN⁻, NO²⁻, NO³⁻, N(CN)⁻;

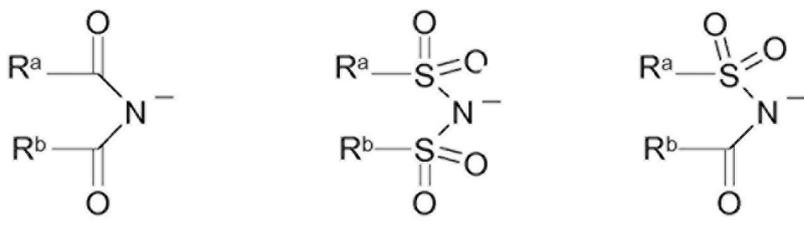
-el grupo de sulfatos, sulfitos y sulfonatos con las fórmulas generales: SO₄²⁻, HSO₄⁻, SO₃²⁻, HSO₃⁻, R^aO₃SO₃⁻, R^aSO₃⁻;

-el grupo de fosfatos con las fórmulas generales: PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, R^aPO₄²⁻, HR^aPO₄⁻, R^aR^bPO₄⁻;

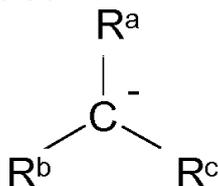
55 el grupo de fosfonatos y fosfinatos con la fórmula general: R^aHPO₃⁻, R^aR^bPO₂⁻, R^aR^bPO₃⁻;

- el grupo de fosfitos con las fórmulas generales: PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- , $\text{R}^a\text{PO}_3^{2-}$, R^aHPO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$;
- el grupo de fosfonitos y fosfinitos con la fórmula general: $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$, R^aHPO_2^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$, R^aHPO^- ;
- el grupo de los carboxilatos con las fórmulas generales: R^aCOO^- ;
- el grupo de los boratos con las fórmulas generales: BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}_3^-$, R^aHBO_3^- , $\text{R}^a\text{BO}_3^{2-}$, $\text{B}(\text{OR}^a)(\text{OR}^b)(\text{OR}^c)(\text{OR}^d)^-$, $\text{B}(\text{HSO}_4)^-$, $\text{B}(\text{R}^a\text{SO}_4)^-$;
- el grupo de boronatos con las fórmulas generales: $\text{R}^a\text{BO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}^-$;
- el grupo de carbonatos y ésteres carbónicos con la fórmula general: HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^aCO_3^- ;
- el grupo de silicatos y ésteres del ácido silícico con las fórmulas generales: SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$;
- el grupo de sales de alquilsilano y arilsilano con las fórmulas generales: $\text{R}^a\text{SiO}_3^{3-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_2^{2-}$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_3^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_2^-$, $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_3^{2-}$;

-el grupo de carboximidias, bis(sulfonil)imidias y sulfonilimidias con las fórmulas generales:



-el grupo de los metanuros con la fórmula general:



-el grupo de los halometalatos con la fórmula general: $[\text{M}_r\text{Hal}]^{s-}$,

en la que M es un metal y Hal es flúor, cloro, bromo o yodo, r y t son números enteros positivos e indican la estequiometría del complejo y s es un número entero positivo e indica la carga del complejo;

-el grupo de sulfuros, sulfuros de hidrógeno, polisulfuros, sulfuro de hidrógeno y tiolatos con las fórmulas generales: S^{2-} , HS^- , $[\text{S}_v]^{2-}$, $[\text{HS}_v]^-$, $[\text{R}^a\text{S}]^-$, en las que v es un número entero positivo de 2 a 10; y

-el grupo de iones metálicos complejos tales como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$.

En los aniones mencionados anteriormente, R^a, R^b, R^c y R^d, son cada uno de forma independiente

-hidrógeno;

-alquilos C₁-C₃₀ y sus derivados con sustituyentes arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, -O-, -CO-O- o -CO-N como, por ejemplo, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, metoxi, etoxi, acetilo o C_qC_qF_{2(q-a)+(1-b)}}H_{2a+b} con q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 o 1 (por ejemplo, ^{CF}3·^C2F⁵·^{CH}2·^{CH}2·C^(q-2)F^{2(q-2)+1}·^C6F¹³·^C8F¹⁷·^C10F²¹·^C12F²⁵);

-cicloalquilos C₃-C₁₂ y sus derivados con sustituyentes arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxilo-, amino-, carboxi-, -O-, o -CO-O- como, por ejemplo, ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-ciclohexilo o C_qF_{2(q-a)-(1-b)}}H_{2a-b}, con q ≤ 30, 0 ≤ a ≤ q y b = 0 o 1;

-alquenos C₂-C₃₀, y sus derivados con sustituyentes arilo- heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxilo-, amino-, carboxi-, -O-, o -CO-O- como, por ejemplo, 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o

$C_qF_{2(q-a)-(1-b)}$ H con $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ o 1 ;

-cicloalquenos C_3 - C_{12} y sus derivados con sustituyentes arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxilo-, amino-, carboxi-, -O-, o -CO-O- tales como, por ejemplo, 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo o $C_qF_{2(q-a)-3(1-b)}$ H_{2a-3b} con $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ y $b = 0$ o 1 ;

-arilo o heteroarilo que tiene de 2 a 30 átomos de carbono y sus derivados con sustituyentes alquilo-, arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxilo-, amino-, carboxi-, -O-, o -CO-O- como, por ejemplo, fenilo, 2-metil-fenilo (2-tolilo), 3-metil-fenilo (3-tolilo), 4-metil-fenilo, 2-etil-fenilo, 3-etil-fenilo, 4-etil-fenilo, 2,3 dimetil-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 3,4-dimetil-fenilo, 3,5-dimetil-fenilo, 4-fenil-fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, o $C_6F_{(5-a)}H_a$ con $0 \leq a \leq 5$; o

-dos radicales forman un anillo insaturado, saturado o aromático, opcionalmente sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heterogéneos y/o heterociclos y opcionalmente interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos.

En los aniones citados anteriormente, R^a , R^b , R^c y R^d representan, cada uno de forma independiente, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 - C_{12} .

A modo de ejemplo, se citan los siguientes aniones: cloruro; bromuro; yoduro; tiocianato; hexafluorofosfato; trifluorometanosulfonato (triflato); metano; los carboxilatos, en particular, formiato; acetato; mandelato; nitrato; nitrito; trifluoroacetato; sulfato; fosfato de hidrógeno; sulfato de metilo; sulfato de etilo; 1-propil sulfato; 1-butil sulfato; 1-hexil sulfato; 1-octil sulfato; fosfato; dihidrogenofosfato; dihidrogenofosfato; dialquilfosfatos C_1 - C_4 ; propionato; tetracloroaluminato; $Al_2Al_7^-$; clorozincato; cloroferrato; bis(trifluorometilsulfonil)imida; bis(pentafluoroetilsulfonil)imida; bis(nonafluorobutilsulfonil)imida, bis(heptadecafluorooctilsulfonil)imida, bis(metilsulfonil)imida; bis(p-tolilsulfonil)imida; tris(trifluorometilsulfonil)metanuro; bis(pentafluoroetilsulfonil)metanuro; p-tolilsulfonato; tetracarbonilcobaltato; dimetilenglicol monometil éter sulfato; oleato; estearato; acrilato; metacrilato; maleato; citrato de hidrógeno; fosfonato de vinilo; bis(pentafluoroetil)fosfinato; boratos tales como bis[salicilato(2-)]borato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[1,2-bencenodiolato(2-)-O,O']borato, tetracianoborato, tetrafluoroborato; dicianamida; tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato; tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, hexafluorofosfato, aril fosfatos cíclicos tales como breznatecol fosfato $C_6H_4O_2P(O)O^-$ y clorocobaltato.

Los aniones preferentes son los que se seleccionan del grupo

-de los sulfatos de alquilo $R^aOSO_3^-$, en el que R^a representa un grupo alquilo C_1 - C_{12} , preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_6 ,

-de los sulfonatos de alquilo $R^aSO_3^-$, en el que R^a representa un grupo alquilo C_1 - C_{12} , preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_6 ,

-de los sulfonatos de arilo $R^aSO_3^-$; en el que R^a representa un grupo aromático sustituido por un grupo alquilo C_1 - C_{12} , preferentemente sustituido por un grupo alquilo C_1 - C_6 ,

-de los sulfonatos perfluorados $R^aSO_3^-$; en el que R^a es un grupo alquilo C_1 - C_{12} , que está perfluorado, preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_6 que está perfluorado,

-de los haluros, especialmente cloruro y bromuro, y

-de los pseudohaluros como tiocianato, dicianamida,

-de los carboxilatos R^aCOO^- ; en el que R^a representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} , preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_8 , particularmente acetato,

-de los fosfatos, particularmente los dialquilfosfatos de fórmula $R^aR^bPO_4^-$, en el que R^a y R^b representan de forma independiente un grupo alquilo de C_1 a C_6 ; en particular, R^a y R^b representan el mismo grupo alquilo, por ejemplo, fosfato de dimetilo y fosfato de dietilo,

-de los fosfatos perfluorados como, por ejemplo, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato; tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, hexafluorofosfato

-de los fosfonatos, en particular el éster del ácido monoalquilfosfónico de fórmula $R^aR^bPO_3^-$, en el que R^a y R^b representan de forma independiente un grupo alquilo C_1 - C_6 ,

-de los fosfinatos perfluorados, particularmente de los éster del ácido monoalquilfosfínico perfluorado de fórmula $R^aR^bPO_2^-$, en el que R^a y R^b representan cada uno de forma independiente un grupo alquilo C_1 - C_6 como, por ejemplo, bis(pentafluoroetil)fosfinato

-de las sulfonilimidias perfluoradas como bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, bis(nonafluorobutilsulfonil)imida, bis(heptadecafluorooctilsulfonil)imida

-de los metanuros como, por ejemplo, triclanometanuro

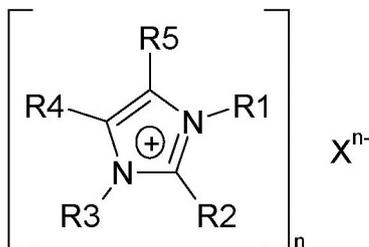
-de los sulfonilmetanidos perfluorados como, por ejemplo, tris(trifluorometilsulfonil)metanuro; bis(pentafluoroetilsulfonil)metanuro

- BF_4

Los aniones particularmente preferentes son cloruro, bromuro, sulfato de hidrógeno, tetracloroaluminato, tiocianato, dicianamida, triclanometanida, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, trifluorometanosulfonato, nonafluorobutanosulfonato, formiato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-tolilsulfonato, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato, metil-metanfosfonato, metilfosfonato y bis(trifluorometilsulfonil)imida.

Los cationes y aniones anteriormente citados se combinan para formar sales, que son líquidos iónicos preferentes. Las sales de imidazolio de la siguiente fórmula II son particularmente preferentes, en la que el catión tiene las propiedades que se describen en la fórmula I:

Fórmula II:



5 en la que

R1 y R3 representan un radical orgánico, inerte bajo las condiciones de reacción, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

R2, R4 y R5 representan un átomo de hidrógeno o un radical orgánico inerte bajo las condiciones de reacción, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono,

10 X representa un anión y

n es 1, 2 ó 3.

En la fórmula II, X representa un anión, preferentemente un anión citado anteriormente.

15 El experto en la técnica divide la clase de líquidos iónicos incluso después de su miscibilidad en agua en líquidos iónicos hidrófobos e hidrófilos, que, por lo general, también son débil o fuertemente higroscópicos. Una laguna de miscibilidad con agua permite reacciones bifásicas en presencia de agua. La solubilidad de agua en un líquido iónico hidrófobo es (en condiciones estándar, es decir, 20 °C, 100 kPa) inferior a 100 g de agua en 1000 g de líquido iónico, preferentemente inferior a 50 g, más preferentemente inferior a 25 g, de forma particularmente preferente inferior a 10 g. El carácter hidrófobo de los líquidos iónicos puede, por ejemplo, lograrse por halogenación, en particular, por un alto grado de fluoración, por ejemplo, la perfluoración del anión.

20 Los aniones muy particularmente preferentes en la fórmula II son, en consecuencia, aquellos que hacen que el líquido iónico sea hidrófobo, tales como sulfonatos perfluorados (por ejemplo, $C_4F_9SO_3^-$, $C_8F_{17}SO_3^-$), sulfonilimidias perfluoradas (por ejemplo, bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, bis(nonafluorobutilsulfonil)imida, bis(heptadecafluorooctilsulfonil)imida, fosfinatos perfluorados (por ejemplo, bis(pentafluoroetil)fosfinato), fosfatos perfluorados (por ejemplo, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato; tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, hexafluorofosfato). Particularmente preferente es bis(trifluorometilsulfonil)imida

30 En la fórmula II, n preferentemente es 1.

Los líquidos iónicos particularmente preferentes se componen exclusivamente de un catión orgánico con cualquiera de los aniones citados anteriormente

35 El peso molecular de los líquidos iónicos es generalmente inferior a 2000 g/mol, de forma particularmente preferente inferior a 1500 g/mol, de forma particularmente preferente inferior a 1000 g/mol y de forma muy particularmente preferente inferior a 750 g/mol.

40 Los líquidos iónicos se pueden aplicar sobre materiales de soporte. La unión a una superficie del sustrato puede hacerse mediante:

-enlace covalente entre grupos silanol y el anión o catión del líquido iónico

-enlace no covalente en forma de fisisorción por medio de fuerzas de van der Waals y de tipo dipolo.

45 De acuerdo con la presente invención, se utilizan aquellos catalizadores, en los que los líquidos iónicos están unidos de forma no covalente a un soporte.

50 Soportes adecuados son, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de silicio, dióxido de magnesio, de forma individual o en combinación (por ejemplo, óxido de silicio/aluminio, dióxido de silicio/titanio, dióxido de silicio/circonio, óxido de magnesio/aluminio, dióxido de titanio/circonio) o también zeolitas, carbones activados o polímeros. Los soportes se pueden usar en todas las modificaciones conocidas, por ejemplo, pueden producirse catalizadores basados en $\gamma-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$ o $\alpha-Al_2O_3$, basados en ZrO_2 monoclinico, tetragonal o cúbico, basados en TiO_2 , en las modificaciones rutilo o anatasa.

Los materiales de soporte pueden tener poros, por ejemplo, con un volumen de poro de 0,05 a 1,0 ml/g.

Los catalizadores soportados que se usan de acuerdo con la presente invención se pueden usar solos o en combinación con otra sustancia catalíticamente activa.

5 Como sustancias catalíticamente activas, a los líquidos iónicos se les pueden añadir sustancias, en particular, ácidos. De forma particularmente preferente, se añaden ácidos de Lewis como, por ejemplo, haluro, trifluorometanosulfonato u óxido de aluminio, de escandio, de indio, de zinc, de hierro o de cobre. El contenido de ácido de Lewis, que se le puede añadir al líquido iónico, es preferentemente de un 0,1 a un 50 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 10 %, de forma particularmente preferente menos de un 5 % en peso, siempre respecto a la totalidad del catalizador soportado.

15 La fase catalíticamente activa puede contener además del líquido iónico también otros disolventes, por ejemplo, para controlar las propiedades de flujo de la fase catalíticamente activa. En la elección del disolvente, debe prestarse atención a que este no reaccione con el líquido iónico o un posible ácido de Lewis adicional presente y de esa manera se produzca algún cambio químico en la fase catalíticamente activa. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el disolvente utilizado debe permanecer sin cambios en la fase catalíticamente activa. Por tanto, deben tenerse en cuenta las condiciones de reacción elegidas a la hora de elegir el disolvente. Por ejemplo, se seleccionará la temperatura de reacción de modo que el disolvente no se pierda por evaporación, en el procedimiento de acuerdo de la presente invención. Preferentemente, se considerarán los disolventes con puntos de ebullición superiores a la temperatura de reacción. Por ejemplo, se podrán usar polietilenglicoles tales como PEG 400 o PEG 600.

25 La preparación de los catalizadores inmovilizados en fase líquida iónica se lleva a cabo según los procedimientos conocidos (por ejemplo, en Topics in Catalysis (1991), 14(1-4), 139-44 o Green Chemistry (2002), 4, 88-93). En particular, debe secarse el catalizador soportado antes de la inmovilización del líquido iónico o de la mezcla del líquido iónico con el ácido de Lewis en el mismo. La preparación del catalizador SILP se lleva a cabo preferentemente bajo una atmósfera de gas protector.

30 El contenido del catalizador en fase líquida iónica aplicado sobre el material de soporte es preferentemente de un 10 a un 50 % en peso, particularmente preferente de un 10 a un 25 % en peso, siempre respecto a la totalidad del catalizador soportado.

35 Los catalizadores inmovilizados en fase líquida iónica se pueden usar preferentemente (dependiendo del catalizador soportado usado) en forma de polvo o en forma de cuerpos moldeados tales como hebras, esquirlas, anillos, cilindros huecos, esferas o comprimidos, por ejemplo, con un diámetro de 0,1 a 5 mm, preferentemente de 1 a 3 mm. Al catalizador se le pueden añadir aglutinantes para la preparación de cuerpos moldeados.

40 Posteriormente, se describe la reacción de acuerdo con la presente invención en fase gaseosa usando los catalizadores inmovilizados en fase líquida iónica que, en particular, se puede llevar a cabo en presencia de agua. En la reacción de acuerdo con la presente invención, se le añaden a un alceno aldehídos o cetonas de forma electrofílica, seguido por la adición de un nucleófilo al producto intermedio resultante, de manera que se obtiene de forma selectiva un alcohol homoalílico, como producto reacción.

45 De acuerdo con la presente invención, sirven olefinas alifáticas no sustituidas como materiales de partida. De acuerdo con la presente invención, sirve un alqueno C_3 - C_6 lineal o ramificado de material de partida, tal como, por ejemplo, propeno, buteno, isobuteno, penteno o hexeno.

50 Por aldehído se entiende un aldehído alifático o aromático. Un aldehído alifático es un aldehído de cadena lineal, ramificado o cíclico que tiene preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 1 a 4 átomos de carbono, en el que las cadenas de alquilo pueden no estar sustituidas o estar sustituidas por grupos inertes bajo las condiciones de reacción. Tales grupos inertes incluyen grupos arilo tales como fenilo, o fenilo sustituido por alquilo, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono tales como metilo, etilo, isopropilo, rutilo, isobárico, por alcoxi, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, o por halógeno.

60 Los aldehídos aromáticos son aldehídos en los que uno o más grupos aldehído se unen directamente a un átomo de carbono aromático, por ejemplo, en un grupo fenilo, naftilo o piridilo, tal como benzaldehído, ftalaldehído, naftilaldehído, piridilaldehído o dialdehído.

65 Por cetona se entiende una cetona alifática o aromática. Una cetona alifática es una cetona de cadena lineal, ramificada o cíclica que tiene preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, de forma particularmente preferente de 3 a 10 átomos de carbono, en la que las cadenas de alquilo pueden no estar sustituidas o estar sustituidas por grupos inertes bajo las condiciones de reacción. Tales grupos inertes incluyen grupos arilo tales como fenilo, o fenilo sustituido por alquilo, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono tales como metilo, etilo, isopropilo, rutilo, isobárico, por alcoxi, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, o por

halógeno.

5 Las cetonas aromáticas son cetonas en las que un grupo ceto está unido directamente a al menos un átomo de carbono aromático, por ejemplo, un grupo fenilo, naftilo o piridilo. En el segundo sitio de unión, en ese caso, está presente un átomo de carbono alifático, el alquilo, preferentemente con de 1 a 6, particularmente preferente con de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, isopropilo, rutilo, neopentilo, hexilo, por ejemplo, metilfenilcetona. El grupo ceto también puede estar unido a dos átomos de carbono aromáticos, como, por ejemplo, benzofenona.

10 Preferentemente se usan aldehídos alifáticos no sustituidos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. De forma particularmente preferente, la reacción se lleva a cabo con aldehídos alifáticos C₁-C₄, tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído. De forma muy particularmente preferente, se realiza la reacción con formaldehído.

15 La reacción se lleva a cabo preferentemente con un exceso de alqueno. El exceso, en ese caso, puede ser muy grande (exceso molar de 10 a 20 veces en relación con el aldehído o la cetona que se usa). Preferentemente, el exceso es de 15 veces en relación con el aldehído, más preferentemente de 10 veces, de forma muy particularmente preferente menos de 5 veces. En un modo de realización particular, se vuelve a introducir el excedente no gastado al sistema.

20 La reacción se lleva a cabo mediante los sistemas catalizadores descritos anteriormente. Esto permite, en particular, la realización usando formaldehído acuoso.

25 La temperatura de reacción es generalmente ≥ 50 °C hasta un máximo de 350 °C. Son preferentes los intervalos de 100 a 300 °C, particularmente preferentes de 100 a 250 °C, muy particularmente preferentes de 100 a 200 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que quede dentro del intervalo de estabilidad térmica del líquido iónico, que depende de la elección del líquido iónico y que el experto en la técnica puede evaluar.

La reacción se puede llevar a cabo bajo presión negativa (<100 kPa), presión normal (= 100 kPa) o sobrepresión (> 100 kPa). Se prefiere la realización dentro del intervalo de la presión normal.

30 La reacción puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua, preferentemente de forma continua.

El aislamiento de los productos de reacción se realiza de la manera habitual, en el caso del isoprenol, por ejemplo, mediante condensación. Puede realizarse una purificación adicional, por ejemplo, mediante destilación.

35 Ejemplos:

(1) Preparación del catalizador:

Se disolvieron 3,1 g de AlCl₃ (ácido de Lewis) en 27,9 g de EMIM TFSI (1-etil-3-metilimidazolio

40 Bis(trifluorometilsulfonil)imida; líquido iónico). A continuación, se suspendieron 61,8 g de hebras D11-10® de 3 mm (SiO₂; material de soporte) en 100 g de diclorometano (disolvente orgánico) y se mezclaron con la mezcla de AlCl₃ / EMIM TFSI. La suspensión se agitó y después se eliminó el disolvente al vacío. Quedaron 91,3 g del catalizador en fase líquida iónica inmovilizado

45 (2) Reacción en fase gaseosa

50 Se incorporaron 48 g de catalizador (esquirlas D11-10® cargadas con EMIM TFSI en un 50 % en peso y AlCl₃ en un 10 % en peso respecto a la totalidad del catalizador soportado) en el aparato de fase gaseosa. A una temperatura de reacción de 150 °C, se pasaron 10 g/h (0,12 mol/h) de una solución de formaldehído al 36,5 % (aproximadamente 0,2 g/gcat/h), 5,4 litros estándar/h (0,24 mol/h) de isobuteno (añadido en forma gaseosa a través de un cilindro de gas), 2 litros estándar/hora de N₂ (gas portador) sobre el aparato. Después de 8 horas de funcionamiento, el producto de reacción contenía (condensado a 0 °C sobre un refrigerador y una trampa fría), con una conversión de isobuteno al 5 %, isoprenol e isopreno en una proporción de 26,53:1,37 en porcentaje de superficie CG.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de alcoholes homoalílicos por reacción catalítica de alquenos C₃-C₆ lineales o ramificados con aldehídos o cetonas, caracterizado porque la reacción tiene lugar en la fase gaseosa en presencia de catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente, en el que los catalizadores en fase líquida iónica inmovilizados de forma no covalente son líquidos iónicos hidrófobos, que se seleccionan de sales de imidazolio que están unidas de forma no covalente a un soporte y que comprenden al menos un ácido de Lewis, en el que la solubilidad en agua del líquido iónico hidrófobo a 20 °C y 1 bar es inferior a 100 g de agua en 1000 g de líquido iónico.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa formaldehído acuoso como aldehído.
- 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende un anión perfluorado.
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se hace reaccionar isobuteno con formaldehído acuoso.
- 15 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas desde ≥ 50 °C hasta un máximo de 350 °C.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alqueno se usa en un exceso molar de 10 a 20 veces en relación con el aldehído o a la cetona.