

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 107**

51 Int. Cl.:

C07C 29/147 (2006.01)
C07C 31/135 (2006.01)
C07C 67/38 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 67/14 (2006.01)
C07C 51/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2010 PCT/JP2010/061217**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11002044**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10794212 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2450333**

54 Título: **Método para producir alcohol alicíclico**

30 Prioridad:

01.07.2009 JP 2009157125

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2017

73 Titular/es:

mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

Kitamura Mitsuharu;
Kotachi Shinji;
Nagasaki Shinya y
Ataka Yoshiharu

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 642 107 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 alcohol alicíclico

5 **Campo técnico**

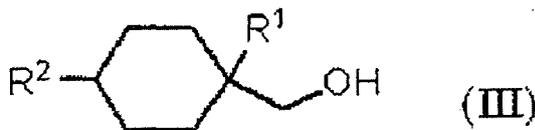
La presente invención se refiere a un método para producir un alcohol alicíclico que es útil como material de partida para una mezcla de aroma.

10 **Técnica anterior**

El documento de patente 1 divulga que los alcoholes alicíclicos representados por la siguiente fórmula general (III) incluyen uno útil como material de partida para una mezcla de aroma. El documento de patente también divulga un método para producir los alcoholes alicíclicos representados por la siguiente fórmula general (III), en el que, por ejemplo, se produce 4-isopropil-1-metilciclohexil-metanol reduciendo un alcohol insaturado producido a partir de 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno y formaldehído usando un catalizador ácido. Sin embargo, el método anterior tiene problemas en cuanto a que, puesto que 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno que es el material de partida en este método tiene un doble enlace conjugado, se deteriora la estabilidad del compuesto en presencia de un catalizador ácido, y además, puesto que tiene una pluralidad de sitios activos de reacción, tiene baja selectividad de reacción con bajo rendimiento.

Además, 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno que es el material de partida no está contenido en un aceite esencial natural habitual en una alta concentración, y por tanto, es necesario usar una columna de destilación que tiene varias etapas, o aislar mediante destilación después de aumentar el contenido de los compuestos de dieno previstos mediante reacción de isomerización, lo que provoca un problema principal en cuanto a suministro y precio.

Fórmula química 1



En la fórmula anterior (III), R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono. R² representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono.

El documento no de patente 1 divulga que se produce ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxílico carbonilando p-menteno-1 usando BF₃ como catalizador, lo que, sin embargo, requiere una presión de monóxido de carbono de 10,13 MPa (100 atm) o mayor para la reacción de carbonilación. El documento no de patente 1 divulga que, con el propósito de identificación, se somete ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxílico así obtenido a esterificación con metilo seguido por reducción por LiAlH₄ para obtener 4-isopropil-1-metilciclohexil-metanol. Sin embargo, no divulga una descripción detallada del método.

Cuando se somete un ácido carboxílico a esterificación con alquilo, en general, se hace reaccionar con un alcohol en presencia de un catalizador ácido retirando agua. Sin embargo, en el caso de un ácido carboxílico terciario ramificado tal como ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxílico, la velocidad de la reacción de esterificación es baja y el rendimiento es bajo. Por tanto, no es fácil llevar a cabo la esterificación con alquilo de manera eficiente después de obtener ácido 4-isopropil-1-metilciclohexanocarboxílico según el método divulgado en el documento no de patente 1. Por tanto, no puede decirse que sea un método de fabricación industrial adecuado para obtener un 4-isopropil-1-metilciclohexil-metanol previsto con alto rendimiento.

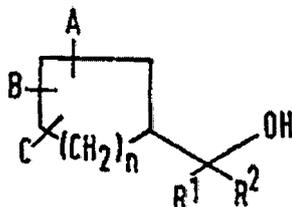
Mientras que el método para la carbonilación de un compuesto de monoeno en presencia de HF se conoce públicamente por el documento de patente 2, y el método para producir un compuesto alcohólico mediante hidrogenación de un compuesto de carbonilo se conoce públicamente por el documento de patente 3, no se conocía combinar estos procedimientos de carbonilación e hidrogenación con el procedimiento para producir un alcohol alicíclico representado por la fórmula general anterior (III) que es útil como material de partida para una mezcla de aroma. Además, no se conocía producir fácilmente el alcohol alicíclico descrito anteriormente usando, como material de partida, aceites esenciales naturales que son beneficiosos en cuanto al suministro y precio tal como limoneno que es un producto natural fácilmente disponible.

El documento de patente 4 se refiere a un procedimiento para la producción de un éster o una mezcla de ésteres, que comprende permitir que una olefina, monóxido de carbono y un alcohol reaccionen en presencia de fluoruro de hidrógeno. Los ésteres pueden producirse a altos rendimientos a una baja temperatura a lo largo de un corto periodo de tiempo. Los ésteres pueden separarse fácilmente de la disolución de reacción y puede reciclarse fluoruro de hidrógeno. La viscosidad cinética y la coloración de la mezcla de los ésteres puede ajustarse fácilmente y puede

evitarse un aumento en la viscosidad de los ésteres.

El documento de patente 5 describe una composición que comprende un componente de fragancia y al menos el 0,05 por ciento en peso de un compuesto que contrarresta el mal olor representado por la fórmula estructural:

5



Documentos de la técnica anterior

10 **Documento de patente**

Documento de patente 1: patente japonesa n.º 4102412

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2006-282658

15

Documento de patente 3: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2000-001447

Documento de patente 4: documento EP 0629603

20 Documento de patente 5: documento GB 1545562

Documento no de patente

25 Documento no de patente 1: Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya n.º 4, págs. 841-847 (1979), (Chemical Abstract vol. 91, n.º 70749)

Divulgación de la invención

Problemas que va a resolver la invención

30

El problema de la presente invención es resolver los problemas anteriores y proporcionar un método para producir un alcohol alicíclico útil como material de partida para una mezcla de aroma a bajo coste con alto rendimiento.

Medios para resolver los problemas

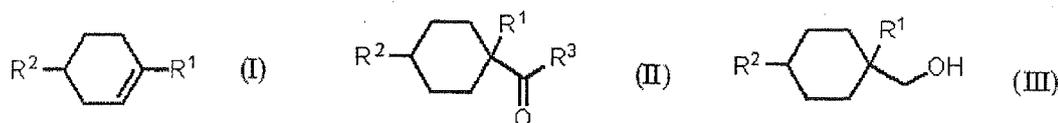
35

Los presentes inventores estudiaron un método para producir un alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III) a partir de un hidrocarburo insaturado representado por la siguiente fórmula general (I) y, como resultado, encontraron que el hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) puede carbonilarse con alto rendimiento en presencia de HF a una presión de monóxido de carbono (CO) baja de 5 MPa o menor para producir un compuesto de ciclohexanocarbonilo con alto rendimiento, y después de eso, reduciendo el compuesto de ciclohexanocarbonilo, puede obtenerse un alcohol alicíclico previsto con alto rendimiento.

40

Por tanto, la presente invención se completó mediante los hallazgos anteriores.

45 **Fórmula química 2**



50 En las fórmulas, R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono. R² representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono. R³ representa un grupo OH, flúor o un grupo OR⁴. R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono.

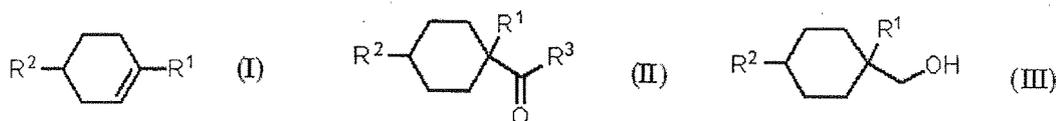
Es decir, la presente invención se refiere a un método para producir un alcohol alicíclico mostrado tal como sigue:

[1] Un método para producir un alcohol alicíclico que comprende

producir un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) mediante la carbonilación de un hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) usando monóxido de carbono en presencia de HF, y después de eso,

producir un alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III) reduciendo dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II),

Fórmula química 3



en las que R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono, R² representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono, R³ representa un grupo OH, flúor o un grupo OR⁴ y R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono.

[2] El método según [1], en el que dicha carbonilación se lleva a cabo a una presión de monóxido de carbono de 5 MPa o menor.

[3] El método según [1] o [2], en el que dicha carbonilación se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta -25°C.

[4] El método según uno cualquiera de [1] a [3], en el que R³ en dicha fórmula general (II) es un grupo OR⁴ en el que R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono.

[5] El método según uno cualquiera de [1] a [4], en el que la pureza de una forma cis de dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) producido mediante la carbonilación es del 85% o más.

[6] El método según uno cualquiera de [1] a [5], en el que dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) se reduce usando hidrógeno.

[7] El método según uno cualquiera de [1] a [6], en el que dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) se reduce usando hidrógeno y un catalizador que comprende al menos uno seleccionado de los metales de los grupos 8-11 en la tabla periódica.

[8] El método según uno cualquiera de [1] a [7], en el que dicho hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) se obtiene mediante reducción parcial de un compuesto de dieno.

[9] El método según [8], en el que dicho compuesto de dieno es limoneno.

[10] El método según [8] o [9], en el que dicha reducción parcial de un compuesto de dieno se lleva a cabo usando hidrógeno y un catalizador que comprende al menos uno seleccionado de los metales de los grupos 8-11 en la tabla periódica.

[11] El método según uno cualquiera de [8] a [10], en el que dicha reducción parcial de un compuesto de dieno se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 4 MPa o menor.

Efecto de la invención

Según la presente invención, puede producirse un alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III) con alto rendimiento a partir de un hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) a presión de CO baja.

Según dicho método, además, el alcohol alicíclico previsto puede obtenerse a bajo coste con alto rendimiento usando, como material de partida, productos naturales que están disponibles sin ninguna dificultad tales como limoneno.

Además, el método de la presente invención es excelente en cuanto a la selectividad de una forma cis, y por tanto, puede obtenerse un alcohol alicíclico que tiene una alta pureza de una forma cis excelente en cuanto al olor aromático.

Modos para llevar a cabo la invención

El método de la presente invención comprende al menos:

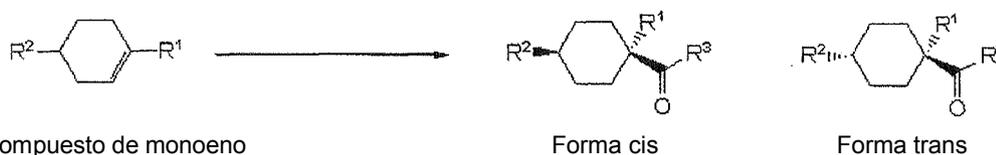
5 (1) un procedimiento en el que se produce un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) (a continuación en el presente documento, "un compuesto de carbonilo alicíclico") mediante la carbonilación de un hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) (a continuación en el presente documento, "un compuesto de monoeno") usando monóxido de carbono en presencia de HF (= fluoruro de hidrógeno); a continuación en el presente documento, "el procedimiento de carbonilación", y

10 (2) un procedimiento en el que se produce un alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III) reduciendo dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo así obtenido; a continuación en el presente documento "un procedimiento de reducción del grupo carbonilo" o "un procedimiento de síntesis de alcohol alicíclico".

15 **Procedimiento de carbonilación**

La reacción de carbonilación de un compuesto de monoeno se lleva a cabo a una presión de monóxido de carbono en presencia de HF. De ese modo, se obtienen una forma cis y una forma trans de un compuesto de carbonilo alicíclico representado por las siguientes formulas junto con diversos subproductos incluyendo otros isómeros.

20 Fórmula química 4



25 En las fórmulas, R¹ a R³ representan lo mismo que antes.

Compuesto de monoeno

30 En el compuesto de monoeno representado por la fórmula general (I), R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono. R¹ es preferiblemente un grupo metilo o un grupo etilo, más preferiblemente un grupo metilo, en cuanto a una nota de perfume del alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III) obtenido según la presente invención.

35 R² representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono. R² es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 2-4 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo isopropilo, en cuanto a una nota de perfume del alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III).

40 El compuesto de monoeno representado por la fórmula general (I) puede sintetizarse, por ejemplo, mediante hidrogenación parcial de un compuesto de dieno correspondiente usando un catalizador de hidrogenación.

45 El compuesto de monoeno así sintetizado puede usarse después de llevar a cabo la retirada de un catalizador mediante filtración y/o la purificación mediante destilación. Sin embargo, se usa de manera habitual directamente después de retirar tan sólo un catalizador y se lleva a la reacción de carbonilación sin separar el disolvente usado en el procedimiento de reacción del compuesto de monoeno o separar un subproducto de reacción que es un subproducto totalmente hidrogenado.

Síntesis del compuesto de monoeno

50 Como compuesto de dieno usado para sintetizar un compuesto de monoeno (a continuación en el presente documento, "un compuesto de dieno"), un compuesto que es un hidrocarburo que tiene un esqueleto de anillo de seis miembros y que tiene grupos hidrocarbonados que tienen de 1-4 átomos de carbono sólo en la posición 1 y la posición 4 del esqueleto de anillo de seis miembros respectivamente. Los ejemplos de los mismos incluyen hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos de terpeno. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen limoneno, α -terpineno, β -terpineno, γ -terpineno, isolimoneno, α -felandreno, β -felandreno, menogeno, terpinoleno y dipenteno. Ejemplos más preferidos de los mismos incluyen limoneno, α -terpineno, γ -terpineno, α -felandreno, terpinoleno y dipenteno. Los ejemplos más preferidos de los mismos incluyen limoneno en cuanto a la disponibilidad. El limoneno está contenido en grandes cantidades en aceites esenciales naturales obtenidos por pieles de naranjas, limones, pomelos y puede obtenerse fácilmente uno con una pureza del 98% mediante destilación al vapor. Además, puesto que el limoneno tiene otros usos y se fabrica industrialmente, está disponible a bajo coste.

Un catalizador de hidrogenación del compuesto de dieno no debe estar particularmente limitado siempre que pueda usarse habitualmente para la hidrogenación de un enlace insaturado. Es preferible usar un catalizador que contenga al menos uno seleccionado de los metales de los grupos 8-11 en la tabla periódica.

- 5 Los ejemplos de los catalizadores incluyen un catalizador que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro.

El catalizador de hidrogenación puede ser un catalizador sólido o un catalizador homogéneo. Es preferible usar un catalizador sólido en cuanto al rendimiento de separación del producto de reacción.

- 10 Los ejemplos del catalizador sólido incluyen un catalizador de metal sin soporte y un catalizador de metal con soporte. Los ejemplos del catalizador de metal sin soporte incluyen un catalizador Raney tal como níquel Raney, cobalto Raney y cobre Raney, óxidos de platino, paladio, rodio, rutenio y un catalizador coloidal.

- 15 Los ejemplos del catalizador de metal con soporte incluyen un catalizador en el que al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro está soportado por o mezclado con un soporte tal como magnesia, circonia, ceria, tierra de diatomeas, carbón activado, alúmina, sílice, zeolita y titania.

- 20 Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen un catalizador de cobre con soporte tal como un catalizador de cobre-cromo (catalizador de Adkins), un catalizador de cobre-cinc o un catalizador de cobre-hierro, un catalizador de platino con soporte tal como Pt/C y Pt/alúmina, un catalizador de paladio con soporte tal como Pd/C y Pd/alúmina, un catalizador de rutenio con soporte tal como Ru/C y Ru/alúmina y un catalizador de rodio con soporte tal como Rh/C y Rh/alúmina. Entre ellos, es más preferible usar un catalizador que contiene cobre en cuanto a la selectividad y actividad de la reacción.

- 25 Aunque la cantidad usada del catalizador de hidrogenación varía según el tipo de catalizador, es adecuado usarlo en la cantidad del 0,001-100% en masa, preferiblemente del 0,01-30% en masa, más preferiblemente del 0,1-20% en masa basándose en la cantidad de un compuesto de dieno como material de partida.

- 30 La hidrogenación puede llevarse a cabo a presión normal o a presión aumentada. Normalmente, la presión de hidrógeno está en el intervalo de 0,1-4,0 MPa, preferiblemente de 0,1-3,0 MPa, más preferiblemente de 0,1-2,0 MPa.

- 35 La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo sin usar disolvente o usando disolvente. Los ejemplos de los disolventes incluyen agua, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético, ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo, compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno, hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, etilenglicol y dietilenglicol, éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima, o las mezclas de los mismos.

- 40 La cantidad de disolvente en el caso de usar disolvente para la reacción de hidrogenación está normalmente en el intervalo de 0,1-30 veces en masa, preferiblemente de 0,2-20 veces en masa basándose en la cantidad del compuesto de dieno como material de partida.

- 45 La temperatura de reacción de la reacción de hidrógeno está normalmente en el intervalo de desde -90°C hasta 200°C, preferiblemente desde 20°C hasta 150°C, más preferiblemente desde 20°C hasta 100°C.

- 50 El modo de reacción de la reacción de hidrogenación no debe estar limitado siempre que la reacción de hidrogenación catalítica pueda llevarse a cabo, y pueden usarse reactores conocidos por el público habitualmente usados. Los ejemplos de los reactores incluyen un reactor de lecho suspendido en el que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación catalítica fluidizando el catalizador con fluido, un reactor de lecho fijo en el que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación catalítica alimentando un fluido llenando y fijando el catalizador.

55 Monóxido de carbono

- El monóxido de carbono usado en el procedimiento de carbonilación de la presente invención puede contener gases inertes tales como nitrógeno, metano. Sin embargo, es preferible llevarlo a cabo a presión parcial de monóxido de carbono en el intervalo de 0,5-5 MPa, preferiblemente de 1-3 MPa. Cuando la presión parcial de monóxido de carbono es mayor de 0,5 MPa, se hace que la reacción de carbonilación avance suficientemente y el compuesto de carbonilo alicíclico previsto puede obtenerse con alto rendimiento sin producirse reacciones secundarias tales como dismutación y polimerización. Además, es preferible que la presión parcial de monóxido de carbono sea de 5 MPa o menor en cuanto a una carga de equipo.

65 Fluoruro de hidrógeno

Puesto que el HF usado en el procedimiento de carbonilación actúa como disolvente de la reacción, catalizador y

material auxiliar, se usa uno sustancialmente anhidro. La cantidad usada de HF es de 4-15 veces molares, preferiblemente de 6-10 veces molares basándose en la cantidad del compuesto de monoeno como material de partida. Cuando la razón molar de HF es de 4 veces molares o más, se hace que la reacción de carbonilación avance de manera eficiente, pueden inhibirse reacciones secundarias tales como dismutación y polimerización y el compuesto de carbonilo alicíclico previsto puede obtenerse con alto rendimiento. Además, es preferible usar HF en la cantidad de 15 veces molares o menos en cuanto a la productividad y coste de la materia prima.

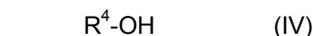
Condiciones de reacción

El modo de la reacción de carbonilación no debe estar particularmente limitado, y puede emplearse cualquier método de reacción discontinua, reacción semicontinua y reacción continua.

La temperatura de reacción de la reacción de carbonilación es de desde -50°C hasta 30°C , preferiblemente de -40°C a 0°C , lo más preferiblemente de -50°C a -25°C . Cuando la temperatura de reacción de la reacción de carbonilación es de 30°C o menor, especialmente de -25°C o menor, la selectividad de una forma cis es favorable. Además, es preferible llevar a cabo la reacción a -50°C o mayor en cuanto a la velocidad de reacción.

La selectividad de una forma cis significa la proporción de una forma cis del compuesto de carbonilo alicíclico en los productos carbonilados. Cuando este valor es mayor, el rendimiento en el procedimiento de purificación se vuelve mejor y puede obtenerse un compuesto de carbonilo alicíclico de alta calidad. Según el método preferible de la presente invención, puede obtenerse un compuesto de carbonilo alicíclico que tiene el 85% o más de pureza de una forma cis. La pureza de una forma cis del compuesto de carbonilo alicíclico significa la proporción de una forma cis del compuesto de carbonilo alicíclico basándose en la cantidad total de producto carbonilado incluyendo todos los subproductos tales como otros isómeros.

En la reacción de carbonilación, se produce un fluoruro de ácido que es un compuesto representado por (II) en la que R^3 es flúor mediante HF y monóxido de carbono. La mezcla de reacción de un fluoruro de ácido así obtenido se purifica de la manera habitual tal como destilación después de retirar HF en exceso. Entonces, puede usarse como material de partida en el siguiente procedimiento de síntesis de alcohol alicíclico. Sin embargo, es habitual emplear un método de hacer reaccionar con agua para producir un ácido carboxílico alicíclico representado por la fórmula general (II) en la que $\text{R}^3=\text{OH}$ o un método de hacer reaccionar con un alcohol representado por la fórmula general (IV):



en la que R^4 representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono, a continuación en el presente documento, "alcohol (IV)", para producir un compuesto de éster alicíclico representado por la fórmula general (II) en la que $\text{R}^3=\text{OR}^4$. Es preferible convertir a un compuesto de éster alicíclico en cuanto a una carga de equipo. Es decir, como compuesto representado por la fórmula general (II) en la presente invención, un compuesto de éster es más adecuado que un ácido carboxílico o un fluoruro de ácido.

Convertir en compuestos de ácido carboxílico alicíclico o de éster alicíclico

En el caso de sintetizar un compuesto de ácido carboxílico alicíclico o de éster alicíclico haciendo reaccionar la mezcla de reacción producida mediante la reacción de carbonilación con agua o el alcohol (IV), es posible aislar un fluoruro de ácido una vez y luego hacerlo reaccionar de nuevo con agua o el alcohol (IV) en presencia de un catalizador de HF. Sin embargo, es habitual emplear un método de hacer reaccionar un fluoruro de ácido con agua o el alcohol (IV) directamente sin aislar para producir un ácido carboxílico alicíclico. En este caso, es preferible añadir una cantidad predeterminada de agua o el alcohol (IV) a la mezcla de reacción de fluoruro de ácido en cuanto a la corrosividad del aparato de reacción.

Con respecto al alcohol representado por la fórmula general (IV), R^4 representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono. Los ejemplos del alcohol incluyen metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, alcohol n-butílico, alcohol i-butílico y alcohol t-butílico. Entre ellos, se prefiere metanol o etanol en cuanto a la reactividad.

La cantidad que va a usarse del alcohol es de 0,5-2,0 veces molares, preferiblemente de 0,8-1,5 veces molares basándose en la cantidad del compuesto de monoeno como material de partida del procedimiento de carbonilación. La razón molar del alcohol (IV) de 0,5 veces molares o más es preferible por el motivo de que la cantidad restante de fluoruro sin reaccionar es pequeña y se inhibe la corrosión del aparato del siguiente procedimiento. La razón molar del alcohol (IV) de 2,0 veces molares o menos es preferible en cuanto al efecto de inhibición de la corrosión del aparato inhibiendo la reacción de deshidratación intermolecular de alcohol.

La temperatura de reacción de la reacción entre el fluoruro de ácido y agua o el alcohol (IV) es preferiblemente de 20°C o menor en cuanto a inhibir la descomposición de un compuesto de ácido carboxílico alicíclico o de éster alicíclico. En el caso de reacción con el alcohol (IV), especialmente, la temperatura de reacción de 20°C o menor es preferible por el motivo de que puede inhibirse la reacción de deshidratación intermolecular de alcohol.

Después de eliminar HF mediante destilación del compuesto de ácido carboxílico alicíclico o de éster alicíclico así obtenido, se lleva a cabo su purificación de la manera habitual tal como destilación y, por tanto, puede obtenerse un compuesto de ácido carboxílico alicíclico o de éster alicíclico que tiene alta selectividad de una forma cis.

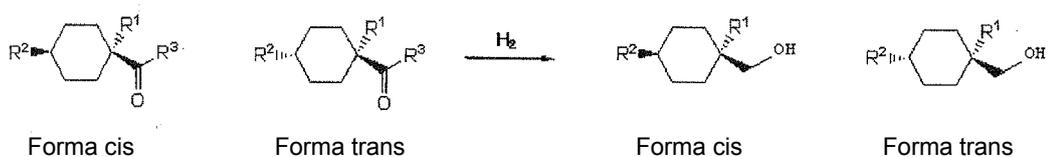
5

Procedimiento de reducción del grupo carbonilo

En el procedimiento de reducción del grupo carbonilo, se reducen una forma cis y una forma trans del compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) obtenido mediante el procedimiento de carbonilación para producir una forma cis y una forma trans correspondientes de un alcohol cíclico respectivamente.

10

Fórmula química 5



15

En la fórmula, R¹-R³ representan lo mismo que antes.

20

Los métodos para reducir el compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) obtenido mediante el procedimiento de carbonilación no están particularmente limitados, y puede usarse cualquier método habitualmente empleado para reducir un compuesto de carbonilo para dar un alcohol. Por ejemplo, puede usarse cualquier método tal como reducción de hidruro divulgado en The Fifth Series of Experimental Chemistry, vol. 14, págs. 11-27, Maruzen, reducción por metal o sales de metal e hidrogenación catalítica. Se prefiere la reducción mediante hidrogenación catalítica en cuanto a la rentabilidad económica.

25

Los catalizadores que van a usarse para la hidrogenación catalítica de un compuesto de ciclohexanocarbonilo no deben estar particularmente limitados siempre que se usen habitualmente para la hidrogenación de compuestos de carbonilo. Es preferible usar un catalizador que contiene al menos uno seleccionado de los metales de los grupos 8-11 en la tabla periódica.

30

Los ejemplos de los catalizadores incluyen un catalizador de hidrogenación catalítica que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro.

35

El catalizador de hidrogenación catalítica puede ser un catalizador sólido o un catalizador homogéneo. Es preferible usar un catalizador sólido en cuanto al rendimiento de separación del producto de reacción. Los ejemplos del catalizador sólido incluyen un catalizador de metal sin soporte y un catalizador de metal con soporte.

40

Los ejemplos del catalizador de metal sin soporte incluyen un catalizador Raney tal como níquel Raney, cobalto Raney y cobre Raney, óxidos de platino, paladio, rodio, rutenio y un catalizador coloidal.

45

Los ejemplos del catalizador de metal con soporte incluyen un catalizador en el que al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro está soportado por o mezclado con un soporte tal como magnesia, circonia, ceria, tierra de diatomeas, carbón activado, alúmina, sílice, zeolita y titanía.

50

Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen un catalizador de cobre con soporte tal como un catalizador de cobre-cromo (catalizador de Adkins), un catalizador de cobre-cinc o un catalizador de cobre-hierro, un catalizador de platino con soporte tal como Pt/C y Pt/alúmina, un catalizador de paladio con soporte tal como Pd/C y Pd/alúmina, un catalizador de rutenio con soporte tal como Ru/C y Ru/alúmina, un catalizador de rodio con soporte tal como Rh/C y Rh/alúmina y un catalizador de níquel con soporte tal como níquel/alúmina (= un catalizador de níquel Raney), níquel/tierra de diatomeas (= un catalizador de níquel estabilizado) y níquel/circonia.

55

Entre ellos, es más preferible usar un catalizador que contiene níquel y/o cobre en cuanto a la actividad de la reacción.

60

Aunque la cantidad usada del catalizador de hidrogenación catalítica varía según el tipo de catalizador, es adecuado usarlo en la cantidad del 1-100% en masa, preferiblemente del 3-30% en masa basándose en la cantidad de un compuesto de ciclohexanocarbonilo como material de partida.

Disolvente

El procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención puede llevarse a cabo sin usar disolvente o usando disolvente.

Los ejemplos de los disolventes para el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención incluyen agua, ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético, ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo, compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno, hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, etilenglicol y dietilenglicol, éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima, o las mezclas de los mismos.

Entre ellos, es preferible no usar disolvente o usar compuestos aromáticos tales como benceno, o-diclorobenceno, tolueno y xileno, hidrocarburos tales como hexano, heptano y ciclohexano, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, etilenglicol y dietilenglicol, éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano y diglima, o las mezclas de los mismos.

La cantidad de disolvente en el caso de usar un disolvente en el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención está normalmente en el intervalo de 0-30 veces en masa, preferiblemente de 0-20 veces en masa basándose en la cantidad del compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) obtenido mediante el procedimiento de carbonilación.

Condiciones de reacción

Con respecto a la presión de hidrógeno en el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención, es preferible una presión mayor en cuanto a desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado del alcohol. Sin embargo, en cuanto al coste del equipo, la presión de hidrógeno preferible es de 1-30 MPa, más preferiblemente de 2-20 MPa, lo más preferiblemente de 5-10 MPa.

La temperatura de reacción en el procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención es preferiblemente de 100°C o mayor, más preferiblemente de 150°C o mayor en cuanto a garantizar una velocidad de reacción suficiente. Además, es preferiblemente de 300°C o menor, más preferiblemente de 280°C o menor, lo más preferiblemente de 250°C o menor en cuanto a inhibir la reacción de intercambio de éster entre el alcohol alicíclico así producido y los compuestos de éster intermedios.

El modo del procedimiento de reducción del grupo carbonilo de la presente invención no debe estar particularmente limitado. En el caso de llevar a cabo el procedimiento mediante hidrogenación catalítica, el modo no debe estar particularmente limitado siempre que pueda llevarse a cabo la reacción de hidrogenación catalítica, y pueden emplearse métodos conocidos por el público que se usan habitualmente. Los ejemplos de los reactores incluyen un reactor de lecho suspendido en el que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación catalítica fluidizando el catalizador con fluido, un reactor de lecho fijo en el que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación catalítica alimentando un fluido llenando y fijando el catalizador.

En el caso de usar un compuesto de ácido carboxílico alicíclico o de éster alicíclico como compuesto de ciclohexanocarbonilo que es el material de partida, se producen agua o alcoholes que tienen de 1-4 átomos de carbono como subproducto. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de estos subproductos o puede llevarse a cabo retirándolos de manera continua o intermitente durante la reacción.

Después de separar el catalizador de hidrogenación del producto de alcohol alicíclico así obtenido, se lleva a cabo purificación según la manera habitual tal como destilación, y por tanto puede obtenerse un alcohol alicíclico de alta pureza que tiene un alto contenido de una forma cis, preferiblemente un alcohol alicíclico que tiene el 85% o más de pureza de una forma cis.

La pureza de una forma cis en este caso significa la proporción de una forma cis del alcohol alicíclico basándose en la cantidad total del producto de alcohol alicíclico incluyendo todos los subproductos tales como otros isómeros.

Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación en más detalle en referencia a los ejemplos, que no se pretende que limiten el alcance de la presente invención.

En la siguiente descripción, si no se especifica lo contrario, “%” significa “% en masa”.

Condiciones del análisis por cromatografía de gases

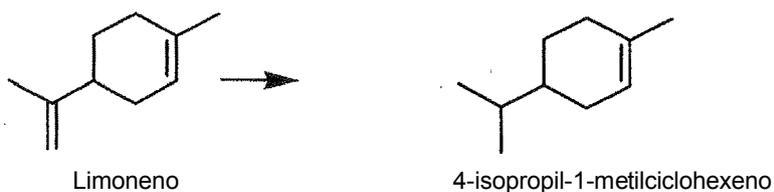
En el caso de analizar un compuesto de monoeno y un alcohol alicíclico, se usó el nombre comercial “GC-17A”, fabricado por Shimadzu Corporation, como cromatografía de gases y se usó el nombre comercial “HR-1”, 0,32 mmφ x 25 m, fabricado por Shinwa Chemical Industries, Ltd., como columna capilar. Se aumentó la temperatura desde

100°C hasta 250°C a la velocidad de 2°C/min.

En el caso de analizar un compuesto de ciclohexanocarbonilo, se usó el nombre comercial "GC-17A", fabricado por Shimadzu Corporation, como cromatografía de gases y se usó el nombre comercial "DBWAX", 0,32 mmφ x 30 m, fabricado por J&W, como columna capilar. Se aumentó la temperatura desde 100°C hasta 250°C a la velocidad de 5°C/min.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de 4-isopropil-1-metilciclohexeno, a continuación en el presente documento, "DH-terpineno", mediante hidrogenación de limoneno:

Fórmula química 6



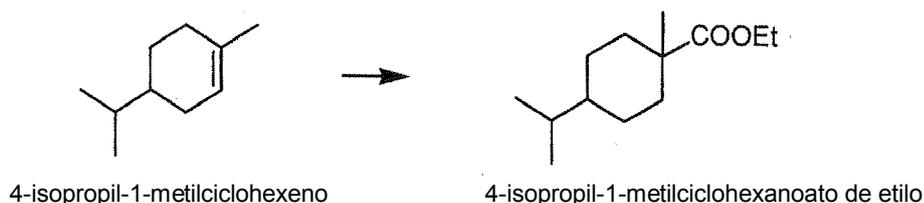
Se cargaron 50,0 g de un catalizador de Cu-Cr, nombre comercial "N-203S", fabricado por JGC Catalyst and Chemicals Ltd., y 500,0 g de heptano, una calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd., en un autoclave de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 5 l equipado con un agitador de accionamiento Nac, tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de extracción en la parte inferior capaz de controlar la temperatura interna mediante una camisa, y se llevó a cabo la activación durante 1 hora.

Después de enfriar, se cargaron 500,0 g de limoneno, fabricado por YASUHARA CHEMICAL CO., LTD., y se llevó a cabo la reacción de hidrogenación agitando durante 3 horas a 95°C a la presión de hidrógeno de 2 MPa. Entonces se filtró la mezcla de reacción para retirar catalizador para obtener 957,4 g de la mezcla de reacción que contenía 4-isopropil-1-metilciclohexeno en una concentración del 49,0%, 4-isopropil-1-metilciclohexano en una concentración del 1,4% y heptano en una concentración del 49,6%. El rendimiento fue del 92,5%.

Ejemplo 1

Producción de 4-isopropil-1-metilciclohexanoato de etilo, a continuación en el presente documento, "DHT-éster", mediante carbonilación y esterificación de DH-terpineno:

Fórmula química 7



Procedimiento de carbonilación

Se llevó a cabo el experimento usando un autoclave de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 500 ml equipado con un agitador de accionamiento Nac, tres boquillas de entrada en la parte superior y una boquilla de extracción en la parte inferior capaz de controlar la temperatura interna mediante una camisa.

En primer lugar, se reemplazó el aire interno del autoclave por monóxido de carbono, y posteriormente, se introdujeron en el mismo 100 g de fluoruro de hidrógeno. Después de ajustar la temperatura del líquido a -30°C, se aplicó presión de monóxido de carbono hasta 2 MPa.

Manteniendo la temperatura de reacción a -30°C y la presión de reacción a 2 MPa, se alimentaron 201,3 g de la mezcla de reacción preparada en el ejemplo de preparación 1 que contenía 4-isopropil-1-metilciclohexeno en una concentración del 49,0%, 4-isopropil-1-metilciclohexano en una concentración del 1,4% y heptano en una concentración del 49,6%, en la que el contenido de 4-isopropil-1-metilciclohexeno era de 0,71 mol, en el autoclave desde su parte superior para llevar a cabo la reacción de carbonilación.

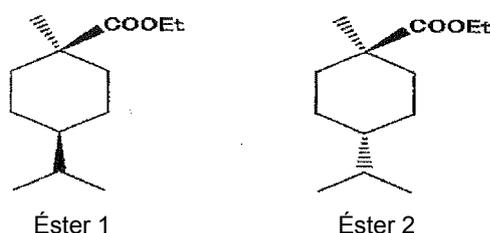
Después de finalizar la alimentación, se continuó la agitación durante aproximadamente 10 minutos hasta que no se detectó la absorción de monóxido de carbono.

Esterificación

5 Posteriormente, manteniendo la temperatura de reacción a -30°C , se alimentaron 49,3 g (1,07 mol) de etanol en el autoclave desde su parte superior, y se llevó a cabo la esterificación agitando durante 1 hora.

10 Se extrajo la mezcla de reacción desde la parte inferior del autoclave en agua helada. Después de separar la fase oleosa de la fase acuosa, se lavó la fase oleosa con 100 ml de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 2% dos veces y 100 ml de agua destilada dos veces, y entonces se deshidrató mediante 10 g de sulfato de sodio anhidro. Como resultado de analizar la mezcla líquida así obtenida mediante cromatografía de gases, se encontró que la mezcla de reacción contenía los dos tipos siguientes del compuesto de éster alicíclico.

15 Fórmula química 8

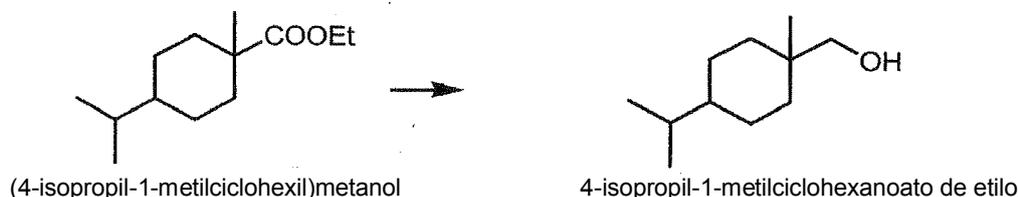


20 Con respecto a la proporción de cada compuesto de éster alicíclico en la mezcla de los dos compuestos de éster alicíclicos, la de cis-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de etilo (= éster 1) era del 89,8%, la de trans-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de etilo (= éster 2) era del 3,8% y la de otros isómeros era del 6,4%.

25 Se sometió adicionalmente la mezcla líquida así obtenida a retirada de componentes de bajo punto de ebullición mediante un evaporador, y luego a purificación usando un rectificador que tenía un número de etapas teóricas de 20 etapas a la temperatura de destilación de 150°C a un grado de vacío de 60 torr. Como resultado, se obtuvieron 142,4 g de una mezcla de ésteres que contenía el 89,4% de éster 1 y el 3,6% de éster 2 como fracción principal de destilado, en la que el rendimiento total de éster 1 y éster 2 era del 87,4% en moles basándose en la cantidad de 4-isopropil-1-metilciclohexeno.

30 Producción de DHT-alcohol {= (4-isopropil-1-metilciclohexil)metanol} reduciendo DHT-éster; procedimiento de reducción del grupo carbonilo

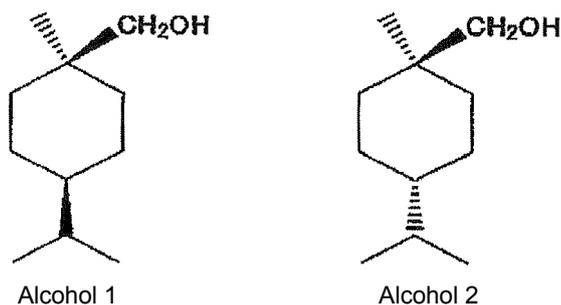
35 Fórmula química 9



40 Se cargaron 5,3 g de un catalizador de cobre-cinc con soporte de alúmina, fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd., y 105 g de la mezcla de ésteres obtenida como fracción principal del destilado tal como anteriormente que contenía el 89,4% de cis-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de etilo y el 3,6% de trans-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de etilo en el autoclave de acero inoxidable y se llevó a cabo la reacción de reducción agitando durante 14 horas a 250°C a una presión de hidrógeno de 10 MPa mientras se hacía pasar hidrógeno.

45 Después de retirar el catalizador de la mezcla de reacción mediante filtración, se produjeron 68 g del producto final de la mezcla que contenía el 85,8% de (cis-4-isopropil-1-metilciclohexil)metanol (= alcohol 1) y el 3,5% de (trans-4-isopropil-1-metilciclohexil)metanol (= alcohol 2). El rendimiento total de alcohol 1 y alcohol 2 fue del 77% en moles basándose en la cantidad total de éster 1 y éster 2.

50 Fórmula química 10



Ejemplo 2

5

Procedimiento de carbonilación

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de 34,3 g (1,07 mol) de metanol como alcohol usado para la esterificación.

10

Como resultado de analizar la mezcla de reacción de esterificación con metanol, se encontró que la proporción de cada compuesto de éster alicíclico en la mezcla de los dos compuestos de éster alicíclicos cis-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo fue del 89,8%, trans-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo fue del 3,8% y otros isómeros fue del 6,4%.

15

Se sometió adicionalmente la mezcla a purificación usando un rectificador que tenía un número de etapas teóricas de 20 etapas a la temperatura de destilación de 140°C a un grado de vacío de 60 torr. Como resultado, se obtuvieron 134,5 g de una mezcla de ésteres que contenía el 89,4% de cis-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo y el 3,6% de trans-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo como fracción principal de destilado, en la que el rendimiento de éster total de la forma cis y la forma trans fue del 88,4% en moles basándose en la cantidad de 4-isopropil-1-metilciclohexeno.

20

Procedimiento de reducción del grupo carbonilo

25

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de 6,3 g de un catalizador de cobre-cinc con soporte de alúmina y 125 g de la mezcla de ésteres como material de partida que contenía el 89,4% de cis-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo y el 3,6% de trans-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo y el cambio del tiempo de reacción a 8 horas. Se produjeron 91 g del producto final de la mezcla que contenía el 86,2% de (cis-4-isopropil-1-metilciclohexil)metanol y el 3,5% de (trans-4-isopropil-1-metilciclohexil)metanol. El rendimiento total de alcohol 1 y alcohol 2 fue del 81% en moles basándose en la cantidad total de cis-4-isopropil-1-metilciclohexanoato y trans-4-isopropil-1-metilciclohexanoato de metilo.

30

Aplicabilidad industrial

35

Según el método de la presente invención, un alcohol alicíclico que es útil como material de partida para una mezcla de aroma o similar puede producirse a bajo coste con alto rendimiento. Además, puesto que el procedimiento de producción puede llevarse a cabo a una baja presión de monóxido de carbono, el método es beneficioso en cuanto a una carga de equipo. Además, según el método de la presente invención, la selectividad de una forma cis es alta y, por tanto, puede obtenerse un alcohol alicíclico que tiene una alta pureza de una forma cis excelente en cuanto al olor aromático.

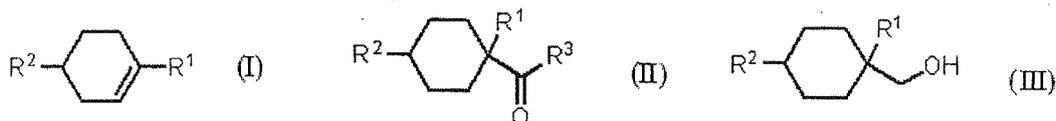
40

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un alcohol alicíclico que comprende producir un compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) mediante la carbonilación de un hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) usando monóxido de carbono en presencia de HF, y después de eso,

producir un alcohol alicíclico representado por la fórmula general (III) reduciendo dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II),

Fórmula química 1



- en las que R¹ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono, R² representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono, R³ representa un grupo OH, flúor o un grupo OR⁴ y R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha carbonilación se lleva a cabo a una presión de monóxido de carbono de 5 MPa o menor.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha carbonilación se lleva a cabo a una temperatura de desde -50°C hasta -25°C.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R³ en dicha fórmula general (II) es un grupo OR⁴ en el que R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1-4 átomos de carbono.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la pureza de una forma cis de dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) producido mediante la carbonilación es del 85% o más.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) se reduce usando hidrógeno.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho compuesto de ciclohexanocarbonilo representado por la fórmula general (II) se reduce usando hidrógeno y un catalizador que comprende al menos uno seleccionado de los metales de los grupos 8-11 en la tabla periódica.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho hidrocarburo insaturado representado por la fórmula general (I) se obtiene mediante reducción parcial de un compuesto de dieno.
9. Método según la reivindicación 8, en el que dicho compuesto de dieno es limoneno.
10. Método según la reivindicación 8 ó 9, en el que dicha reducción parcial de un compuesto de dieno se lleva a cabo usando hidrógeno y un catalizador que comprende al menos uno seleccionado de los metales de los grupos 8-11 en la tabla periódica.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dicha reducción parcial de un compuesto de dieno se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 4 MPa o menor.