

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 594**

51 Int. Cl.:

C07C 41/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2015 PCT/EP2015/050792**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15107156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015 E 15702396 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3094614**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de arilpropenos**

30 Prioridad:

17.01.2014 EP 14151641

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

29.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RÜDNAUER, STEFAN;
LANVER, ANDREAS;
PELZER, RALF;
EBEL, KLAUS y
FENLON, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 679 594 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de arilpropenos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de arilpropenos, principalmente 1-metoxi-4-(1-propenil)-benceno (anetol), mediante termólisis de los correspondientes 1,1-diarilpropanos.

5 Antecedentes de la invención

El anetol (1-metoxi-4-(1-propenil)-benceno) es de gran interés comercial como fragancia y aromatizante debido a su olor característico a anís. El anetol se emplea principalmente como fragancia en detergentes y productos de limpieza o cosméticos, y se usa en calidad de aromatizante en la industria de alimentos.

10 La preparación de anetol se conoce desde hace tiempo en el estado de la técnica. De esta manera, el anetol puede obtenerse, entre otras, de fuentes naturales, por ejemplo, de aceite de hinojo o aceite de anís; véanse las publicaciones RU2068920 y CN102491884.

15 Sin embargo, la obtención de fragancias a partir de fuentes naturales es generalmente costosa y las cantidades que pueden obtenerse de esta manera son limitadas. Además, la pureza o la cantidad de producción de estas fragancias varían frecuentemente debido a condiciones ambientales variables en la fabricación de las materias primas a partir de las cuales se aíslan las primeras. Por lo tanto, existe un gran interés en reemplazar las fragancias naturales, al menos parcialmente, por sustancias que pueden obtenerse de manera sintética.

En el estado de la técnica se conocen diversos procedimientos para la preparación de anetol. Por ejemplo, Bauer et al., *Common Fragrance and Flavor Materials*, 2001, 4th Edition, Wiley-VHC, describe la preparación de anetol mediante una transposición catalizada con bases de 1-metoxi-4-alil-benceno (estragiol).

20 Otro procedimiento conocido en el estado de la técnica para la preparación de anetol, tal como se describe en las publicaciones SU261380 y SU355144, incluye una acilación mediante Friedel-Crafts de anisol con haluros de ácido propiónico o anhídrido de ácido propiónico, seguida por la reducción del grupo carbonilo y la subsiguiente eliminación de agua. La acilación de anisol con anhídrido de ácido propiónico puede efectuarse, entre otros, con $ZnCl_2$ y $FeCl_3$ (véase la publicación Maslozhirovaya Promyshlennost (1974), volumen 9, páginas 29-30).

25 La publicación CN103058835 describe un procedimiento para la síntesis de anetol en la cual se realiza una reacción de Friedel-Crafts a partir de anisol y cloruro de ácido propiónico, seguida de una reducción del grupo carbonilo para obtener el alcohol correspondiente con ayuda de $NaBH_4$ y la subsiguiente eliminación de agua con p -TsOH y $KHSO_4$.

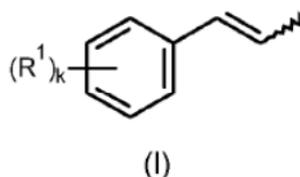
30 La publicación DE 2418974 B1 describe un procedimiento para la preparación de anetol, en el cual, en una primera etapa, se condensa anisol con aldehído propiónico en presencia de catalizadores ácidos para obtener una mezcla de bis-(metoxifenil)-propanos. En una segunda etapa, empleando cantidades catalíticas de ácido y calentando a temperaturas de 100 a 300 °C en fase líquida, los productos de condensación se disocian en p -anetol, o o -anetol y anisol. La disociación de los bis-(metoxifenil)-propanos se realiza concretamente en presencia de una cantidad catalítica de ácido fosfórico concentrado a 200 °C, en cuyo caso los productos de disociación resultantes se eliminan por destilación a aproximadamente 5 a 30 Torr. El p -anetol puro se obtiene del destilado mediante destilación fraccionada. Una desventaja es que los bis-(metoxifenil)-propanos no se disocian completamente, es decir que se convierten solamente de manera parcial. Además, se logran solamente rendimientos moderados de anetoles. El largo tiempo de permanencia de los bis-(metoxifenil)-propanos y de los productos de disociación a temperaturas elevadas conduce además a una formación incrementada de subproductos, isómeros no deseados y oligómeros y polímeros.

40

Resumen de la invención

El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de arilpropenos, principalmente de anetol, con el cual pueden impedirse las desventajas previamente mencionadas. Además, el procedimiento debe ser sencillo y eficiente para permitir una preparación económica de arilpropenos.

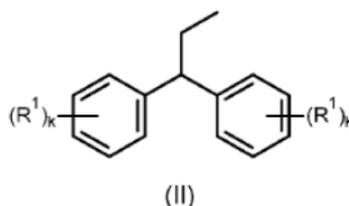
45 Este objetivo se logra sorprendentemente mediante un procedimiento para la preparación de arilpropenos de la fórmula general (I)



en la cual

k representa los valores 0, 1, 2 o 3 y

R¹ se selecciona, independientemente uno de otro, entre alcoxi de C₁-C₆, di-(alquil de C₁-C₆)-aminas e hidroxilo, el cual comprende la termólisis de al menos un compuesto de 1,1-diarilpropano de la fórmula general (II)



5

en la cual k y R¹ tienen los significados antes mencionados,

el compuesto de la fórmula II en una zona de reacción en la fase gaseosa se pone en contacto con al menos un catalizador de óxido, ácido, sólido.

Debido a la conducción de la reacción del procedimiento en la fase gaseosa, a altas temperaturas, el tiempo de permanencia de los reactantes de los productos de disociación pueden mantenerse muy breve en la zona de reacción. Por lo tanto, la formación de subproductos puede reducirse mucho. Por el procedimiento según la invención, puede mantenerse baja la formación de isómeros no deseados, lo cual conduce a buenas selectividades de producto. A pesar del bajo tiempo de permanencia de los reactantes en la zona de reacción, con el procedimiento según la invención pueden lograrse altos niveles de conversión. El procedimiento según la invención puede realizarse continuamente y se caracteriza por su simpleza y economía.

Los arilpropenos de la fórmula general I pueden prepararse con el procedimiento de la invención a partir de materiales de partida fácilmente accesibles, por lo cual los primeros pueden prepararse sin problema a gran escala industrial.

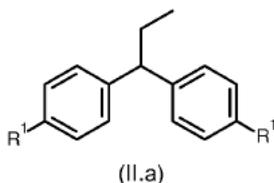
Descripción detallada de la invención

En el contexto de la presente invención, la expresión "alcoxi de C₁-C₆" abarca grupos alcoxi de C₁-C₆ de cadena recta o ramificados los cuales comprenden 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, que están unidos por medio de un átomo de oxígeno. Estos incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxí, n-butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi, 1,1-dimetiletoxí, n-pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, n-hexoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1,1-dimetilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,2-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 3,3-dimetilbutoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 1,1,2-trimetilpropoxi, 1,2,2-trimetilpropoxi, 1-etil-1-metilpropoxi, 1-etil-2-metilpropoxi y similares. Alcoxi de C₁-C₆ comprende principalmente grupos alquiloxi de cadena recta o ramificados, con 1, 2 o 3 átomos de C (alcoxi de C₁-C₃).

En el contexto de la presente invención, la expresión "di-(alquil de C₁-C₆)-amina" se refiere a alquilaminas que están sustituidas con dos residuos alquilo de C₁-C₆. Los residuos alquilo de C₁-C₆ comprenden respectivamente, independientemente unos de otros, grupos alquilo de C₁-C₆ de cadena recta o ramificados. Estos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo y similares. Principalmente, los residuos alquilo de C₁-C₆ abarcan, independientemente entre sí, grupos alquilo de cadena recta o ramificados, con 1, 2 o 3 átomos de C (alquilo de C₁-C₃).

En formas preferidas de realización, en los compuestos de las fórmulas generales I y II, usados en el procedimiento según la inversión, k representa 1 y el residuo R¹ representa hidroxilo o alcoxi de C₁-C₆, principalmente representa hidroxilo o alcoxi de C₁-C₄ y especialmente representa hidroxilo o metoxi.

Los compuestos de la fórmula general II, usados en el procedimiento de la invención, comprenden principalmente al menos 50 % molar, principalmente al menos 80 % molar, respecto de la cantidad total de los compuestos de la fórmula II, de compuestos de la fórmula general (II.a),



en la cual ambos R¹ son iguales y tienen los significados antes mencionados y representan principalmente hidroxilo o alcoxi de C₁-C₄ y especialmente hidroxilo o metoxi. Además del compuesto de la fórmula general II.a, los compuestos de la fórmula II también pueden comprender principalmente regioisómeros de II.a, es decir compuestos de la fórmula I con k = 1, en los cuales los residuos R¹ se encuentran en la posición 2 o 3, respecto del sitio de enlace de los anillos de fenilo.

En una forma particularmente preferida de realización, los compuestos de la fórmula general II, empleados en el procedimiento de la invención, comprenden en al menos 50 % molar, principalmente en al menos 80 % molar, con respecto a la cantidad total de los compuestos de la fórmula II, de 1,1-bis(4-metoxifenil)propano y 1,1-bis(4-hidroxifenil)propano.

En el procedimiento según la invención, los compuestos de 1,1-diarilpropano de la fórmula general II en la fase gaseosa se ponen en contacto en la zona de reacción con al menos un catalizador de óxido, ácido, sólido, por lo cual estos se disocian para obtener arilpropenos de la fórmula general I.

Los arilpropenos de la fórmula general I, preparados con el procedimiento según la invención, se presentan en general como mezclas de isómeros cis/trans, así como también en forma de regioisómeros tales como, por ejemplo, mezclas de compuestos orto- y para-sustituídos. De esta manera, por ejemplo, durante la disociación térmica del reactante 1,1-bis(4-metoxifenil)propano, además del p-trans-anetol deseado, también se forma el isómeros cisp-cis-anetol), así como una mezcla de isómeros cis/trans del anetol orto-sustituído correspondiente (o-cis-anetol o trans-anetol). Como otro producto de disociación también se forma anisol.

En el contexto de la presente invención, esta disociación también se designa como termólisis o disociación térmica.

La disociación térmica puede efectuarse por lo regular a presión atmosférica o a presión reducida a elevada. La disociación térmica se realiza preferiblemente a presión atmosférica o a presión reducida, por ejemplo, a una presión en el intervalo de 0,1 a 2,0 bares, principalmente en un intervalo de 0,8 a 1,1 bares.

En el contexto de la presente invención, la expresión "en la fase gaseosa" significa que la termólisis se realiza a una temperatura a la cual la parte más grande, por ejemplo, al menos 99 %, de los compuestos empleados de 1,1-diarilpropano de la fórmula general II se encuentra en la fase gaseosa. La temperatura en la zona de reacción se encuentra idealmente al menos 5 °C, principalmente 10 °C, especialmente 15 °C, por ejemplo, 15 a 30 °C por encima de la correspondiente temperatura de ebullición de los compuestos empleados de 1,1-diarilpropano de la fórmula general II a la presión presente en la zona de reacción.

En el procedimiento de la invención, la temperatura en la zona de reacción se encuentra habitualmente en el intervalo de 250 °C a 650 °C. La temperatura en la zona de reacción se encuentra preferiblemente en el intervalo de 300 °C a 600 °C, más preferiblemente en el intervalo de 320 °C a 550 °C.

La disociación térmica puede efectuarse en ausencia o en presencia de un disolvente DS. en una forma preferida de realización, a la zona de reacción se introduce adicionalmente al menos un disolvente DS conjuntamente con el compuesto de la fórmula II.

Si se realiza la disociación térmica en presencia de al menos un disolvente DS, éste es por lo regular un disolvente inerte que tiene un punto de ebullición por debajo de la temperatura seleccionada de reacción, por ejemplo, en el intervalo de 30 °C a 200 °C, principalmente en el intervalo de 60 a 150 °C. En el contexto de la presente invención, por un disolvente inerte se entiende un disolvente que no reacciona con los compuestos que participan en la disociación en las condiciones seleccionadas de reacción.

Disolventes inertes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos, éteres, alquilnitrilos, así como alcoholes o agua y sus mezclas. Preferiblemente el disolvente DS se selecciona entre hidrocarburos alifáticos como pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo o ciclohexano, hidrocarburos halogenados como diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos aromáticos halogenados como clorobenceno, diclorobencenos, éteres tales como éter dietílico, éter metil-ter.-butílico, éter dibutílico, tetrahydrofurano o dioxano, alquilnitrilos de C₁-C₄, tales como acetonitrilo o propionitrilo, alcoholes como metanol, etanol, agua y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el disolvente DS se selecciona entre éter dietílico, éter metil-ter.-butílico, tetrahydrofurano, acetonitrilo o agua. El disolvente DS comprende de modo particularmente preferido al menos 0,3 % en peso, respecto de la cantidad total de disolvente empleado DS, de agua. El disolvente DS es principalmente agua.

- Si la disociación térmica se realiza en presencia de al menos un disolvente DS, la proporción en masa del disolvente DS al compuesto de la fórmula II se encuentra en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 100. La proporción en masa del disolvente DS al compuesto de la fórmula II se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 : 1 a 1 : 50. La proporción en masa del disolvente DS al compuesto de la fórmula II se encuentra de modo particularmente preferible en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 50.
- 5 El catalizador de óxido, sólido, empleado en el procedimiento según la invención, son materiales de óxido, sólidos, ácidos.
- Materiales de óxido, sólidos, adecuados son, por ejemplo, óxidos de metal y óxidos de metaloide del aluminio, magnesio, zinc, titanio, zirconio, hafnio, silicio, cerio, lantano, óxidos mixtos de estos metales y mezclas de óxidos. Ejemplos de tales óxidos son óxido de aluminio, óxido de magnesio, dióxido de titanio, óxido de zinc (IV), óxido de cerio, óxido de lantano y dióxido de silicio, así como mezclas de los mismos. El catalizador de óxido, sólido, empleado en el procedimiento de la invención es preferiblemente dióxido de silicio, principalmente sílice.
- 10 Catalizadores de óxido preferidos tienen un área de superficie BET específica, determinada mediante adsorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN ISO 9277 2003-5, en el intervalo de 100 a 500 m²/g.
- 15 De preferencia, el catalizador es un óxido de metal o un óxido de metaloide ácido, o un óxido de metal o de metaloide que haya sido impregnado con un ácido inorgánico, por ejemplo, con ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.
- En una forma particularmente preferida de realización del procedimiento de la invención, el catalizador sólido de ácido es una sílice que está impregnada opcionalmente con uno o varios ácidos inorgánicos, por ejemplo, con ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.
- 20 El catalizador puede ser un polvo, un granulado moldeados de manera regular o irregular, por ejemplo, hebras de catalizador, o un cuerpo moldeado. El catalizador se emplea preferiblemente en forma de hebras. Las hebras de catalizador tienen habitualmente un diámetro en el intervalo de 0,5 a 10 mm, principalmente en el intervalo de 0,5 a 3 mm.
- 25 El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en una operación continua, en cuyo caso el compuesto de la fórmula II es conducido continuamente a través de la zona de reacción que contiene el catalizador sólido de óxido.
- En tal caso, el compuesto de la fórmula II es conducido por la zona de reacción por lo regular con una carga de catalizador de 0,01 a 5 kg de compuesto por kg de catalizador y hora, de preferencia de 0,02 a 2 kg de compuesto II por kg de catalizador y hora y principalmente con 0,05 a 1 kg de compuesto II por kg de catalizador y hora.
- 30 El compuesto II se introduce a la zona de reacción preferiblemente con ayuda de un gas portador. Como gas portador se emplea preferiblemente un gas inerte. En el contexto de la presente invención, por un gas inerte se entiende un gas que no reacciona con los compuestos que participan en la disociación en las condiciones seleccionadas de reacción.
- 35 En el procedimiento según la invención, como gas portador se emplea preferiblemente He, Ar o N₂, principalmente N₂.
- La proporción de caudal del gas portador a las sustancias de partida (reactantes y DS) se encuentra habitualmente en el intervalo de 10:1 a 10000:1, preferiblemente en el intervalo de 100:1 a 5000:1 y principalmente en el intervalo de 800:1 a 4000:1.
- 40 En una forma preferida de realización del procedimiento según la invención, los compuestos de la fórmula II se introducen continuamente a la zona de reacción y el producto de reacción se enfría bruscamente de manera inmediata después de salir de la zona de reacción. El enfriamiento se efectúa en términos generales por medio de un condensador conectado seguidamente. El condensador se encuentra habitualmente en conexión directa con la zona de reacción.
- 45 La zona de reacción puede configurarse en las formas habituales para las reacciones en fase gaseosa. Por lo regular, la zona de reacción es una disposición del reactor cilíndrico, por ejemplo, un tubo de reacción que está lleno con el catalizador. El relleno puede ser un lecho fijo, un lecho fluidizado o material empaquetado. La zona de reacción puede ser vertical u horizontal. En el caso de una disposición vertical, el compuesto de la fórmula II puede conducirse ascendiendo o descendiendo en dirección vertical a través de la zona de reacción. La zona de reacción está configurada preferiblemente en forma de tubo, en cuyo caso la proporción de longitud al diámetro interno es de al menos 3 : 1. La proporción de longitud a diámetro interno se encuentra preferiblemente en el intervalo de 3 : 1 a 100 : 1, principalmente en el intervalo de 5:1 a 10:1.
- 50 La disposición del reactor que comprende la zona de reacción tiene habitualmente medios para calentar la zona de reacción, por ejemplo, un calentador eléctrico o un calentador por inducción.

De preferencia la zona de reacción está conectada antes de un dispositivo evaporador, en el cual se evapora el compuesto de la fórmula II y opcionalmente el disolvente y de esta manera se llevan a la fase gaseosa.

Inmediatamente después de la zona de reacción se encuentra conectado seguidamente un medio para enfriamiento brusco del producto de reacción, por ejemplo, un condensador intenso o una trampa fría.

- 5 Los productos de reacción preparados según el procedimiento de la invención y presentes por lo regular en forma condensada pueden purificarse según procedimientos habituales, pertinentes, conocidos por el experto en la materia como, por ejemplo, extracción, destilación, cristalización o procedimientos cromatográficos de separación.

10 Tal como se ha mencionado al principio, los arilproenos de la fórmula general I, preparados con el procedimiento de la invención, se presentan generalmente como mezclas de isómeros cis/trans, así como también como mezclas de regioisómeros tales como, por ejemplo, mezclas de compuestos orto- y para-sustituídos. La separación de los isómeros individuales se logra por lo regular mediante destilación fraccionada o separación cromatográfica.

15 Los productos de reacción se someten preferiblemente a una separación por destilación. Los dispositivos adecuados para la separación por destilación comprenden columnas de destilación tales como columnas de platos que pueden estar equipadas con bandejas de campanas, placas de tamiz, bandejas de tamiz, paquetes o cuerpos de relleno, o columnas de banda giratoria o evaporadores tales como evaporadores de capa delgada, evaporadores de película descendente, evaporadores de circulación forzada, evaporadores Sambay, etc. y combinaciones de los mismos. Para la separación por destilación de los productos de reacción preferiblemente se usan columnas de destilación, principalmente columnas de banda giratoria.

20 Los 1,1-diarilpropanos de la fórmula general II necesarios como sustancia de partida en el procedimiento de la invención para la preparación de compuestos de la fórmula general I pueden adquirirse comercialmente o pueden prepararse por medio de rutas de síntesis conocidas en la bibliografía tales como, por ejemplo, por la publicación DE19742418974.

La invención se explica más detalladamente en los ejemplos descritos a continuación. Aquí los ejemplos no han de entenderse de manera restrictiva para la invención.

- 25 En los siguientes ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

Dímero 1: 1,1-bis(4-metoxifenil)propano

Ejemplos

I) Ejemplos de preparación:

Preparación de 1-metoxi-4-(1-propenil)-benceno (anetol) a partir de 1,1-bis(4-metoxifenil)propano (ejemplos 1-6)

30 Se realizaron varios experimentos para la disociación de 1,1-bis(4-metoxifenil)propano (dímero 1) en anisol y anetol. Como reactor fue usado un horno de fase gaseosa con un diámetro interno de 4 cm y calentador eléctrico. El reactor fue llenado primero con anillos de cuarzo a una distancia de 15 cm y después a una distancia de 20 cm equipado con hebras de catalizador con un diámetro de hebra de 3 mm. La parte del horno de fase gaseosa que está llena con anillos de cuarzo sirve en este caso como distancia del evaporador para 1,1-bis(4-metoxifenil)propano
35 suministrado en modo de goteo así como el disolvente opcionalmente añadido. Como gas portador fue usado nitrógeno. El producto de reacción fue condensado a una temperatura de 5 °C en la parte inferior de la columna y en un condensador conectado seguidamente. Al usar un disolvente, en este caso agua, este se hace circular sobre el trayecto del evaporador conjuntamente con 1,1-bis(4-metoxifenil)propano en dos corrientes separadas de alimentación. El análisis de los productos orgánicos se efectuó en los experimentos después de la separación y el
40 descarte de la fase acuosa.

Tabla 1

Catalizador y condiciones de reacción de los ejemplos 1-12

Ejemplo	Catalizador	T [°C]	H ₂ O [ml/h]	Dímero 1 [ml/h]	Carga [g de dímero 1/g de cat./h]	N ₂ [l/h]
1	SiO ₂ x H ₃ PO ₄	400	-	33,0	0,500	9
2	SiO ₂ x H ₃ PO ₄	450	-	32,5	0,490	10
3	SiO ₂ x H ₃ PO ₄	500	-	23,0	0,350	20
4	SiO ₂	450	-	16,0	0,240	20

5	SiO ₂	400	48,0	15,5	0,235	9
6	SiO ₂	400	23,2	6,4	0,097	9
7	SiO ₂ x H ₃ PO ₄	350	34,2	9,9	0,26	20
8	SiO ₂ x H ₃ PO ₄	400	33,2	10,6	0,28	20

Tabla 2

Conversión de reactante y rendimientos y selectividades de los productos de disociación formados

Ejemplo	Conversión de dímero 1 [%]	Anisol		Isómeros de anetol		p-trans-Anetol	
		Conversión [%]	Selectividad [%]	Conversión [%]	Selectividad [%]	Conversión [%]	Selectividad [%]
1	46,3	26,7	57,6	29,8	64,4	20,3	43,9
2	61,0	30,6	50,2	28,7	47,0	18,6	30,5
3	46,1	2,9	6,3	0,9	1,8	0,5	1,2
4	77,1	41,0	53,2	17,3	22,4	8,9	11,5
5	84,9	77,3	91,0	73,6	86,7	45,1	53,1
6	84,5	68,3	80,8	69,1	81,8	42,8	50,6
7	90,5	-	-	42,7	47,2	27,2	30,6
8	40,8	-	-	31,6	77,5	22,2	54,4

5 Ejemplo comparativo V9:

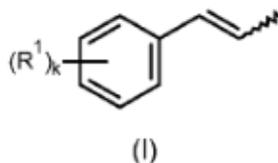
Como comparación, la disociación térmica de 1,1-bis(4-metoxifenil)propano en anetol y anisol fue reajustada según el procedimiento descrito en la publicación DE19742418974. Para esto, inicialmente se cargaron 100 g de 1,1-bis(4-metoxifenil)propano en un matraz de vidrio con un dispositivo de destilación agregado, se calentó a 200 °C y se
 10 destilaron a presión reducida los productos formados. A una conversión de 67,3 % se obtuvo un rendimiento total de anetoles (todos los isómeros) de 57,3 % con un rendimiento de p-trans-anetol de 41,6 %.

II) Destilación:

Una descarga representativa de reacción con un contenido de p-trans-anetol de 16,2 % en peso (determinado por medio de GC) fue sometida a purificación mediante destilación con ayuda de una destilación por lotes en una
 15 columna giratoria de 100 cm de largo, con calefacción de protección (aproximadamente 20 platos teóricos), a una presión en la parte superior de la columna de 20 mbares y en el extremo de 2 mbar. La proporción de flujo hasta la eliminación de anisol fue de 10:1 y se incrementó a 15:1 para lograr una pureza más alta de la fracción del producto. La temperatura máxima en el fondo de la columna fue de 165 °C. Como fracción principal se obtuvieron dos
 20 fracciones con un contenido de p-trans-anetol de 97,6 % en peso (contenido de GC) y 96,5 % en peso (contenido de GC). Ambos correspondieron a la formación característica de olor.

REIVINDICACIONES

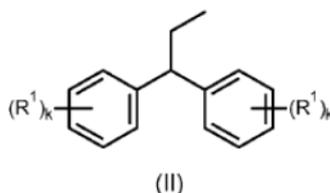
1. Procedimiento para la preparación de arilproenos de la fórmula general (I)



en la cual

5 k presenta los valores 0, 1, 2 o 3 y

R¹ se selecciona, independientemente entre sí, entre alcoxi de C₁-C₆, di-(alquil de C₁-C₆)-aminas e hidroxilo, el cual comprende la termólisis de al menos un compuesto de 1,1-diarilpropano de la fórmula general (II)

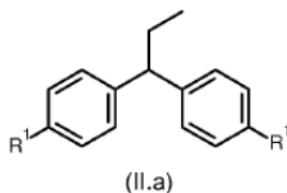


en la cual k y R¹ presentan los significados antes mencionados,

10 en donde el compuesto de la fórmula II se pone en contacto con al menos un catalizador, oxídico, ácido y sólido en la fase gaseosa en una zona de reacción.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde en las fórmulas I y II, k = 1 y R¹ representa hidroxilo o alcoxi de C₁-C₆, y especialmente hidroxilo o metoxi.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual los compuestos de 1,1-diarilpropano (II) comprenden al menos el 50 % molar, respecto de la cantidad total de los compuestos de la fórmula II, de compuestos de la fórmula general (II.a),



en la cual ambos R¹ son iguales y tienen los significados antes mencionados.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual adicionalmente se introduce al menos un disolvente DS a la zona de reacción junto con el compuesto de la fórmula II.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el cual el disolvente DS es agua.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 o 5, en el cual la proporción en masa del disolvente DS al compuesto de la fórmula II se encuentra en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 100.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el catalizador comprende dióxido de silicio.

25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el catalizador es una sílice que dado el caso está impregnada con uno o con varios ácidos inorgánicos.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto de la fórmula II se pone en contacto con el catalizador a una temperatura en el intervalo de 250 a 650 °C.

30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto de la fórmula II es conducido continuamente por la zona de reacción que contiene el catalizador oxídico sólido.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el compuesto de la fórmula II se introduce continuamente a la zona de reacción y el producto de reacción es enfriado bruscamente de modo inmediato después de abandonar la zona de reacción.
- 5 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 o 11, en el cual el compuesto de la fórmula II se introduce a la zona de reacción con ayuda de un gas portador.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el cual el compuesto de la fórmula II es conducido por la zona de reacción con una carga de catalizador de 0,01 a 5 kg de compuesto II por kg de catalizador y hora.