

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 905**

51 Int. Cl.:

C07C 1/207 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2009 PCT/JP2009/065131**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10024420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2009 E 09810068 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2325156**

54 Título: **Procedimiento para producción de olefina**

30 Prioridad:

25.08.2008 JP 2008214859

19.12.2008 JP 2008324120

19.12.2008 JP 2008324223

24.12.2008 JP 2008327404

12.03.2009 JP 2009058970

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

11.01.2019

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
1-14-10, Nihonbashi-Kayabacho Chuo-ku
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**SUZUKI, NOBUYOSHI;
TAHARA, HIDEO;
ISHIHARA, DAISUKE;
DANJO, HIROSHI;
MIMURA, TAKU;
FUKUYAMA, TAKAHIDE y
RYU, ILHYONG**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 695 905 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 producción de olefina

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una olefina a partir de un ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo, y particularmente a un procedimiento para producir una olefina usada adecuadamente como material intermedio para tensioactivos, diversos productos químicos, y medicamentos.

Antecedentes de la invención

Para producir una olefina que tenga una longitud de cadena deseada, se conoce en general un método de oligomerización de una olefina de cadena corta tal como etileno para dar una α -olefina. Sin embargo, el método de oligomerización produce olefinas que tienen diferentes grados de polimerización y no puede proporcionar selectivamente una olefina que tenga una longitud de cadena deseada con alto rendimiento.

También se conocen métodos para producir una olefina a partir de un ácido carboxílico, incluyendo el de producir una olefina a partir de un ácido carboxílico en presencia de un catalizador de complejo de Pd (documento US-A3530198), el de producir una α -olefina a partir de un ácido carboxílico en presencia de un anhídrido de ácido y un catalizador que contiene un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10 y cobre (documento US-A5077447), y el de producir una α -olefina a partir de un ácido carboxílico usando un catalizador de complejo de Pd y anhídrido piválico (Chem. Commun., 724, (2004)). Estos métodos emplean un aditivo especial y/o una alta temperatura de reacción de 250 °C o más con el fin de obtener eficazmente olefina, pero dando como resultado rendimientos insatisfactorios de las olefinas deseadas.

El documento US 3.625.996 se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos o ésteres olefínicos poniendo en contacto un ácido dicarboxílico saturado o éster del mismo a temperatura elevada con un catalizador complejo que comprende un metal noble del grupo VIII y un ligando del grupo que consiste en fosfinas, arsinas y estibinas orgánicas.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de descarbonilación para producir una olefina a partir de un ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo, usando un compuesto que contiene yodo y al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 8, 9 y 10 como catalizador; en el que el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo es un ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo, un haluro del mismo, un éster del mismo o una amida del mismo (a continuación en el presente documento denominado realización 1).

La presente invención también proporciona un procedimiento para producir una olefina, que comprende descarbonilación de un ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo en presencia de un yoduro y un catalizador que comprende un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10, siendo la cantidad de catalizador de 0,00001 a 0,2 mol basándose en el átomo de metal con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene el átomo de hidrógeno en β , y siendo la cantidad del yoduro de 0,001 a 10 mol basándose en el átomo de yodo con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene el átomo de hidrógeno en β (a continuación en el presente documento denominado realización 2).

50 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a proporcionar un procedimiento para producir una olefina, que permite producir una olefina deseada con alto rendimiento.

Según el procedimiento de la presente invención, puede sintetizarse una olefina usada de manera adecuada como base para tensioactivos o un material intermedio para diversos compuestos con alto rendimiento a partir de un ácido carboxílico o un derivado del mismo.

[Realización 1]

En la realización 1 de la presente invención, el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo es un ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo, un haluro del mismo, un éster del mismo o una amida del mismo.

El ácido carboxílico puede ser saturado, insaturado, parcialmente cíclico o contener heteroátomos o puede tener una

pluralidad de grupos carbonilo. Se prefieren los ácidos monocarboxílicos saturados y derivados de los mismos. Los ejemplos del derivado de ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β incluyen, anhídridos carboxílicos, haluros de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico y amidas de ácido carboxílico, que tienen todos ellos un átomo de hidrógeno en β . Se prefieren anhídridos carboxílicos que tienen un átomo de hidrógeno en β y haluros de ácido carboxílico que tienen un átomo de hidrógeno en β , y se prefieren más anhídridos carboxílicos que tienen un átomo de hidrógeno en β .

Los ejemplos específicos del ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β incluyen ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido 3-fenilpropiónico, ácido eicosanoico, ácido 9-decenoico, ácido 10-undecenoico, ácido oleico, ácido 2,4-hexadienoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 6-octadecenoico, ácido hidnocárpico, ácido górlico y ácido ricinoleico.

Los ejemplos específicos del anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β incluyen anhídrido caproico, anhídrido caprílico, anhídrido cáprico, anhídrido láurico, anhídrido mirístico, anhídrido palmítico, anhídrido esteárico, anhídrido behénico, anhídrido 3-fenilpropiónico, anhídrido eicosanoico, anhídrido 9-decenoico, anhídrido 10-undecenoico, anhídrido oleico, anhídrido 2,4-hexadienoico, anhídrido 3-metilbutanoico, anhídrido 6-octadecenoico, anhídrido hidnocárpico, anhídrido górlico, anhídrido ricinoleico y anhídrido succínico. Los ejemplos específicos también incluyen anhídridos carboxílicos condensados producidos a partir de ácidos carboxílicos descritos para los ejemplos específicos anteriores del ácido carboxílico con diferentes ácidos carboxílicos para los ejemplos específicos anteriores o ácidos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico.

Los ejemplos específicos del haluro de ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β incluyen cloruros, bromuros y yoduros de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido 3-fenilpropiónico, ácido eicosanoico, ácido 9-decenoico, ácido 10-undecenoico, ácido oleico, ácido 2,4-hexadienoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 6-octadecenoico, ácido hidnocárpico, ácido górlico o ácido ricinoleico.

Los ejemplos específicos del éster de ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β incluyen éster metílico y éster etílico de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido 3-fenilpropiónico, ácido eicosanoico, ácido 9-decenoico, ácido 10-undecenoico, ácido oleico, ácido 2,4-hexadienoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 6-octadecenoico, ácido hidnocárpico, ácido górlico o ácido ricinoleico.

Los ejemplos específicos de la amida de ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β incluyen amidas, monometilamidas, dimetilamidas y dietilamidas de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido 3-fenilpropiónico, ácido eicosanoico, ácido 9-decenoico, ácido 10-undecenoico, ácido oleico, ácido 2,4-hexadienoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 6-octadecenoico, ácido hidnocárpico, ácido górlico o ácido ricinoleico.

En el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo, el número de átomos de carbono del ácido carboxílico o un residuo de ácido carboxílico (en los casos de anhídridos carboxílicos, el número de átomos de carbono de al menos un residuo de ácido carboxílico) es preferiblemente de 3 a 22, más preferiblemente de 8 a 18 e incluso más preferiblemente de 12 a 18. Se observa que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo produce una olefina que tiene un doble enlace adicional con respecto al/a los doble(s) enlace(s) del ácido o derivado de partida.

En la realización 1 de la presente invención, el catalizador usado es un compuesto que contiene yodo y al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 8, 9 y 10. Los ejemplos del elemento metálico incluyen Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. Entre estos elementos metálicos, se prefieren metales de los grupos 9 y 10, y se prefiere más un metal del grupo 9 seleccionado de Co, Rh e Ir.

Los ejemplos específicos del compuesto que contiene yodo y al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los Grupos 8, 9 y 10 usados como catalizador en la realización 1 de la presente invención incluyen: Fe_2 , Fe_3 , $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, Ru_3 , $\text{Ru}_2(\text{CO})_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$, Co_2 , $\text{Co}_2(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Co}_2(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Co}_2(\text{PPh}_3)_2$, Rh_3 , $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$, Ir_4 , $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, Ni_2 , $\text{Ni}_2(\text{NH}_3)_6$, $\text{Ni}(\text{1,5-ciclooctadieno})$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$, Pd_2 , $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2$, Pt_2 , $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}_2(\text{1,5-ciclooctadieno})$, $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{PEt}_3)_2$ (en el que, Ph representa grupo fenilo, y Et representa grupo etilo, aplicándose los mismos significados a continuación). Se prefieren Co_2 , Rh_3 , $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$, $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, Ni_2 , Fe_2 y Pt_2 , y se prefieren más Co_2 , Rh_3 , $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$, $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y Ni_2 .

Estos catalizadores pueden usarse junto con un ligando, incluyendo ligandos de carbeno N-heterocíclico, ligandos de piridina, tales como 2,2-bipiridilo y piridina, ligandos de arsénico, ligandos de nitrilo, tales como acetonitrilo y benzonitrilo, ligandos de isonitrilo y ligandos de organofósforo. Cuando se usan, se prefieren los ligandos de organofósforo. Los ejemplos del ligando de organofósforo incluyen dimetilfenilfosfina, dietilfenilfosfina, metildifenilfosfina, etildifenilfosfina, ciclohexildifenilfosfina, triciclohexilfosfina, triisopropilfosfina, tributilfosfina, tri-t-

butilfosfina, tribencilfosfina, trifenilfosfina, tris(para-metoxifenil)fosfina y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. Se prefieren trifenilfosfina y 1,2-bis(difenilfosfino)etano. Estos ligandos pueden usarse solos o en combinación.

5 En la realización 1 de la presente invención, una cantidad usada del catalizador es preferiblemente de 0,00001 a 0,2 mol, más preferiblemente de 0,0001 a 0,05 mol, incluso más preferiblemente de 0,001 a 0,04 mol, incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,03 mol, como el átomo de metal, con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo.

10 En la realización 1 de la presente invención, la reacción avanzará con o sin un anhídrido de ácido. Cuando se añade el anhídrido de ácido, la cantidad aditiva del anhídrido de ácido es preferiblemente de no más de 10 mol, y más preferiblemente de no más de 2 mol con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo. La cantidad aditiva del anhídrido de ácido también es preferiblemente de no menos de 0,01 mol. Se prefieren anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido piválico, y se prefiere más anhídrido acético.

15 En la realización 1 de la presente invención, desde el punto de vista de lograr buena selectividad en la producción de olefina, la temperatura de reacción de la descarbonilación es preferiblemente de 20 a 300 °C, más preferiblemente de 80 a 270 °C, e incluso más preferiblemente de 120 a 260 °C.

20 [Realización 2]

En la realización 2 de la presente invención, para el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo, se usan los descritos en la realización 1. En el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo de la realización 2, el número de átomos de carbono del ácido carboxílico o un residuo de ácido carboxílico (en los casos de anhídridos carboxílicos, al menos un residuo de ácido carboxílico) es preferiblemente de 3 a 22, y más preferiblemente de 3 a 18.

25 A continuación en el presente documento, se describirá una realización que usa un ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β como el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo (a continuación en el presente documento, denominada realización 2(1)).

30 En la realización 2(1) de la presente invención, el catalizador usado contiene un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10. Desde los puntos de vista de la reactividad y la selectividad, el catalizador contiene preferiblemente un elemento de metal del grupo 9 o metal del grupo 10. Los ejemplos del elemento de metales de los grupos 8, 9 y 10 incluyen Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt. Se prefieren Co, Ni, Rh, Pd e Ir, se prefieren más Co, Rh, Pd e Ir, e incluso se prefiere más Rh. Los ejemplos específicos del catalizador que contiene un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10 y cobre incluyen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}$ (en los que, Ph representa un grupo fenilo, aplicándose lo mismo a continuación). Se prefieren $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ y $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$.

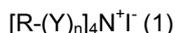
35 Estos catalizadores pueden usarse preferiblemente además junto con un ligando, incluyendo ligandos de carbeno N-heterocíclico, ligandos de piridina tales como 2,2-bipiridilo y piridina, ligandos de arsénico, ligandos de nitrilo tales como acetonitrilo y benzonitrilo, ligandos de isonitrilo y ligandos de organofósforo. Cuando se usan, se prefieren ligandos de organofósforo. Los ejemplos específicos del ligando de organofósforo incluyen los descritos para la realización 1. Entre ellos, se prefieren para la realización 2(1) trifenilfosfina, dimetilfenilfosfina, dietilfenilfosfina, metildifenilfosfina, etildifenilfosfina y 1,2-bis(difenilfosfino)etano). Estos ligandos pueden usarse solos o en combinación.

45 Desde el punto de vista de lograr estabilidad del catalizador y velocidad de reacción buenas, la cantidad usada del ligando está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 1000 mol, más preferiblemente de 0,2 a 500 mol, e incluso más preferiblemente de 0,3 a 100 mol de molécula de ligando incluyendo las que tiene originalmente el catalizador con respecto a un mol de átomo de metal de un compuesto de metal del grupo 8, metal del grupo 9 o metal del grupo 10, basándose en un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10.

50 En la realización 2 (1) de la presente invención, la cantidad usada del catalizador que contiene un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10 es de 0,00001 a 0,2 mol, más preferiblemente de 0,0001 a 0,05 mol, incluso más preferiblemente de 0,001 a 0,03 mol, y todavía incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,025 mol basándose en el átomo de metal con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β .

55 En la realización 2(1) de la presente invención, puede usarse cualquier yoduro sin limitación específica. Los ejemplos del yoduro incluyen yoduros de elementos de los grupos 1 a 14 y un compuesto de amonio cuaternario representado por la fórmula (1).

65



en la que, R representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; Y representa un grupo $-Z-(CH_2)_m-$, en el que Z representa un grupo éter, amino, amida o éster, más particularmente $-O-$, $-NH-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-COO-$ o $-OCO-$, y m representa el número de 1 a 6; n representa 0 ó 1; varias R, varias Y y varias n pueden ser iguales o diferentes entre sí; y dos $[R-(Y)_n]_s$ pueden formar juntos una estructura cíclica.

Puede usarse cualquier yoduro de elementos de los grupos 1 a 14 sin limitación específica. Se prefieren yoduros de elementos de los grupos 1, 11 y 12. Los ejemplos específicos del yoduro incluyen KI, CuI, LiI, NaI y ZnI₂. Se prefieren KI y NaI.

El compuesto de amonio cuaternario representado por la fórmula (1) es preferiblemente un compuesto en que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono o un grupo bencilo (preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono), y n representa 0. Se prefieren más $Et_4N^+I^-$, $(n-Butil)_4N^+I^-$ (en los que Et representa un grupo etilo, y n-Butilo representa un grupo n-butilo), e incluso se prefiere más $Et_4N^+I^-$.

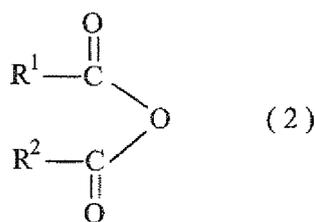
En la realización 2(1) de la presente invención, la cantidad usada del yoduro es de 0,001 a 10 mol e incluso más preferiblemente de 0,01 a 3 mol con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β .

En la realización 2(1) de la presente invención, la reacción avanzará sin un anhídrido de ácido, pero avanzará más incluso a baja temperatura añadiendo un anhídrido de ácido. En este caso, la cantidad aditiva del anhídrido de ácido es preferiblemente de no más de 10 mol, y más preferiblemente de no más de 2 mol con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β . La cantidad aditiva del anhídrido de ácido también es preferiblemente de no menos de 0,01 mol. Los anhídridos de ácido preferidos son anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido pivalico, y se prefiere más anhídrido acético.

Desde el punto de vista de lograr buena selectividad en la producción de olefina, en la realización 2(1) de la presente invención, la temperatura de reacción de la descarbonilación es preferiblemente de 20 a 300 °C, más preferiblemente de 80 a 280 °C, e incluso más preferiblemente de 130 a 260 °C.

A continuación se describirá una realización que usa un anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β como el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo (a continuación en el presente documento, denominada realización 2(2)).

En la realización 2 (2) de la presente invención, para el anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β , pueden usarse los descritos en la realización 1. Los ejemplos del anhídrido carboxílico incluyen un compuesto representado por la fórmula (2):



en la que, R^1 representa un grupo hidrocarbonado opcionalmente sustituido que tiene un átomo de hidrógeno en la posición β de un grupo carbonilo; y R^2 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado opcionalmente sustituido.

En la fórmula (2), R^1 representa preferiblemente un grupo alquilo o alqueno que tiene de 2 a 21 átomos de carbono y que tiene un átomo de hidrógeno en la posición β de un grupo carbonilo, y más preferiblemente un grupo alquilo. El número de átomos de carbono es preferiblemente de 3 a 17, y más preferiblemente de 11 a 17. R^2 representa preferiblemente un grupo alquilo o alqueno que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, y más preferiblemente el mismo grupo que R^1 . R^1 y R^2 también pueden formar juntos un grupo cíclico. Los ejemplos del sustituyente en un grupo hidrocarbonado incluyen un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo y un átomo de halógeno.

Los ejemplos específicos del anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β usado en la realización 2(2) de la presente invención incluyen los descritos en la realización 1. Entre ellos, se prefieren anhídrido caproico, anhídrido caprílico, anhídrido cáprico, anhídrido láurico, anhídrido mirístico, anhídrido palmítico, anhídrido esteárico, anhídrido eicosanoico, anhídrido behénico y anhídrido oleico, y se prefiere más anhídrido esteárico.

Para producir el anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β usado en la presente invención, puede usarse cualquier método sin limitación específica. Los ejemplos del método incluyen el de deshidratación de un

ácido carboxílico con un agente tal como cloruro de tionilo, cloruro de fosforilo, anhídrido acético, anhídrido trifluoroacético y cloruro de acetilo, el de reacción de un haluro de ácido carboxílico con una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de ácido carboxílico, y el de oxidación de un aldehído. Se prefieren métodos de reacción de un haluro de ácido carboxílico con una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de ácido carboxílico y de deshidratación de un ácido carboxílico con anhídrido acético.

En la realización 2(2) de la presente invención, de manera similar a la realización 2(1), el catalizador usado contiene un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10. En la realización 2(2), los elementos preferidos de metales de los grupos 8, 9 y 10 son Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir y Pt, se prefieren más Ni, Ru, Rh, Pd e Ir, e incluso se prefieren más Ni, Rh, Pd e Ir. Los ejemplos específicos del catalizador usado en la realización 2(2) incluyen $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2$, CoCl_2 , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, FeCl_2 , $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ e $\text{IrCl}(\text{CO})_3$, (en los que, Ph representa un grupo fenilo, aplicándose lo mismo a continuación). Se prefieren $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\text{IrCl}(\text{CO})_3$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, CoCl_2 y FeCl_2 , y se prefieren más $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\text{IrCl}(\text{CO})_3$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Estos catalizadores, de manera similar a las realizaciones 1 y 2(1), también pueden usarse junto con un ligando, incluyendo ligandos de carbeno N-heterocíclico, ligandos de piridina tales como 2,2-bipiridilo y piridina, ligandos de arsénico, ligandos de nitrilo tales como acetonitrilo y benzonitrilo, ligandos de isonitrilo y ligandos de organofósforo. Los ejemplos específicos del ligando de organofósforo incluyen los descritos en la realización 1. Estos ligandos pueden usarse solos o en combinación. La cantidad usada del ligando es tal como se describe en la realización 2(1).

En la realización 2(2), la cantidad usada del catalizador que contiene un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9 y 10 es de 0,00001 a 0,2 mol, más preferiblemente de 0,0001 a 0,05 mol, incluso más preferiblemente de 0,001 a 0,03 mol, y todavía incluso más preferiblemente de 0,005 a 0,025 mol como el átomo de metal con respecto a un mol del anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β .

En la realización 2(2) de la presente invención, el yoduro usado es tal como se describe en la realización 2(1).

En la realización 2(2) de la presente invención, la cantidad usada del yoduro es de 0,001 a 10 mol, y más preferiblemente de 0,01 a 2 mol basándose en el átomo de yodo con respecto a un mol del anhídrido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β .

Desde el punto de vista de lograr buena selectividad en la producción de olefina, en la realización 2(2) de la presente invención, la temperatura de reacción de la descarbonilación es preferiblemente de 20 a 300 °C, más preferiblemente de 80 a 250 °C, e incluso más preferiblemente de 120 a 220 °C.

La olefina producida según el procedimiento de la realización 1, 2(1) o 2(2) de la presente invención puede ser una olefina terminal que tiene un doble enlace en el extremo terminal en la estructura o una olefina interna que tiene un doble enlace desplazado a una posición interior isomerizada a partir de la olefina terminal.

La olefina producida según el procedimiento de la presente invención puede usarse de manera adecuada como material intermedio para tensioactivos, diversos productos químicos y medicamentos.

45 Ejemplos

Los siguientes ejemplos demuestran la presente invención.

En la siguiente descripción, a menos que se especifique de otro modo, “%” se refiere a “% en moles”. Los ejemplos se asignan tal como sigue: “Ejemplo 1-n” para ejemplo según la realización 1 y “ejemplo 2-n” y “ejemplo 3-n” para ejemplos según las realizaciones 2(1) y 2(2), respectivamente.

Ejemplo 1-1

En un tubo de ensayo con tapón de rosca con un septo, bajo atmósfera de nitrógeno, se agitaron 142,2 mg de ácido esteárico (0,5 mmol), 1,6 mg de CoI_2 (0,005 mmol), 2,0 mg de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (0,005 mmol) y 51,0 mg de anhídrido acético (0,5 mmol) con una barra de agitación durante 3 horas a 250 °C. Entonces, una vez detenido el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente (25 °C). Se eliminaron por destilación los componentes de bajo punto de ebullición a presión reducida. Al producto se le añadieron 30,3 mg de anisol como patrón interno. Se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$ para cuantificar el material de partida y los materiales producidos. La cuantificación del material de partida y los materiales producidos se realizó comparando las intensidades integradas de picos del protón α del ácido esteárico, el protón vinílico de una olefina terminal, el protón vinílico de una olefina interna y el protón del grupo metilo del anisol como patrón interno.

La tasa de conversión del ácido esteárico fue del 56 %, y los rendimientos de una olefina terminal y una olefina interna fueron del 43 % y el 5 %, respectivamente, con respecto al ácido esteárico de partida.

Ejemplo comparativo 1-1

5 Este ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 1-1, excepto en que se usó CoCl_2 en lugar de CoI_2 .

La tasa de conversión del ácido esteárico fue del 68 %. No se produjeron una olefina terminal y una olefina interna.

Ejemplo 1-2

10 En un tubo de ensayo con tapón de rosca con un septo, bajo atmósfera de nitrógeno, se agitaron 142,2 mg de ácido esteárico (0,5 mmol) y 8,7 mg de $\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (0,01 mmol) con una barra de agitación durante 3 horas a 250 °C. Una vez detenido el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente (25 °C). Al producto se le añadieron 30,3 mg de anisol como patrón interno. Del mismo modo que en el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$ para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

15 La tasa de conversión del ácido esteárico fue del 87 % y el rendimiento de una olefina interna fue del 87 % con respecto al ácido esteárico usado.

Ejemplo comparativo 1-2

20 Este ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 1-2, excepto en que se usó $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ en lugar de $\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

25 La tasa de conversión del ácido esteárico fue del 68 %. El rendimiento de una olefina terminal fue del 3 % y el rendimiento de una olefina interna fue del 65 %, con respecto al ácido esteárico de partida.

Los resultados de los ejemplos 1-1 y 1-2 y los ejemplos comparativos 1-1 y 1-2 se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1-1	Ejemplo comparativo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo comparativo 1-2
Tipo de catalizador	CoI ₂	CoCl ₂	IrI(CO)(PPh ₃) ₂	IrCl(CO)(PPh ₃) ₂
Cantidad de catalizador (% en moles con respecto a ácido esteárico)	1	1	2	2
Cantidad aditiva de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (% en moles con respecto a ácido esteárico)	1	1	-	-
Cantidad aditiva de anhídrido acético (% en moles con respecto a ácido esteárico)	100	100	-	-
Tasa de conversión (%)	56	68	87	68
Rendimiento total de olefina (% en moles)	48	-	87	68
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	5	-	87	65
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	43	-	-	3

Ejemplo 1-3

5 En un matraz de recuperación de 50 ml, se colocaron una barra de agitación, 12,4 g de anhídrido esteárico (22,5 mmol) y 377 mg de $[\text{RhI}(\text{CO})_2]_2$ (0,66 mmol). Se sustituyó la atmósfera interior del matraz por nitrógeno. Manteniendo la presión a 0,02 MPa, se agitó la mezcla durante 6 horas a 160 °C. Una vez detenido el calentamiento, al producto se le añadieron 50 mg de anisol como patrón interno. Del mismo modo que en el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$ para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

10 La tasa de conversión de anhídrido esteárico fue del 100 %, y los rendimientos de una olefina terminal, una olefina interna y el ácido esteárico fueron del 19 %, el 80 % y el 99 %, respectivamente, con respecto al anhídrido esteárico de partida.

Ejemplos comparativos 1-3 y 1-4

15 Estos ejemplos se llevaron a cabo del mismo modo que el ejemplo 1-3, excepto en que se usaron los catalizadores mostrados en la tabla 2 en lugar de $[\text{RhI}(\text{CO})_2]_2$.

20 Los resultados del ejemplo 1-3 y los ejemplos comparativos 1-3 y 1-4 se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	1-3	1-3
Tipo de catalizador	[Rh](CO) ₂ k	[RhBr(CO) ₂] ₂
Cantidad de catalizador (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	3	3
Tasa de conversión (%)	100	3
Rendimiento total de olefina (% en moles)	99	3
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	80	3
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	19	0
Rendimiento de ácido esteárico (% en moles)	99	3
		1-4
		[RhBr(CO) ₂] ₂
		3
		27
		17
		12
		5
		22

Ejemplo 1-4

5 En un matraz de recuperación de 50 ml, se introdujeron una barra de agitación, 4,1 g de anhídrido esteárico (7,5 mmol), 72,5 mg de RhI_3 (0,15 mmol) y 157 mg de PPh_3 (0,60 mmol). Se sustituyó la atmósfera interior del matraz por nitrógeno. Manteniendo la presión a 0,033 MPa, se agitó la mezcla durante 3 horas a 200 °C. Una vez detenido el calentamiento, al producto se le añadieron 50 mg de anisol como patrón interno. Del mismo modo que en el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$ para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

10 La tasa de conversión de anhídrido esteárico fue del 100 %, y los rendimientos de una olefina terminal, una olefina interna y el ácido esteárico fueron del 7 %, el 88 % y el 99 %, respectivamente, con respecto al anhídrido esteárico de partida.

15 Ejemplos 1-5 a 1-7 y ejemplos comparativos 1-5 a 1-8

Estos ejemplos se llevaron a cabo del mismo modo que el ejemplo 1-4, excepto en que se usaron los catalizadores y las temperaturas de reacción mostrados en la tabla 3.

20 Los resultados de los ejemplos 1-4 a 1-7 y los ejemplos comparativos 1-5 a 1-8 se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo			Ejemplo comparativo				
	1-4	1-5	1-6	1-7	1-5	1-6	1-7	1-8
Tipo de catalizador	RhI ₃	NiI ₂	FeI ₂	PtI ₂	RhCl ₃	NiCl ₂	FeCl ₂	PtCl ₂
Cantidad de catalizador (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	2	2	2	2	2	2	2	2
Cantidad de adición de PPh ₃ (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	8	8	8	8	8	8	8	8
Temperatura de reacción (°C)	200	200	250	250	200	200	250	250
Tasa de conversión (%)	100	100	32	38	0	0	24	28
Rendimiento total de olefinas (% en moles)	95	100	16	21	-	-	2	13
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	88	92	11	14	-	-	1	4
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	7	8	5	7	-	-	1	9
Rendimiento de ácido esteárico (% en moles)	99	100	32	38	-	-	24	28

Ejemplo 1-8

5 En un matraz de recuperación de 50 ml, se introdujeron una barra de agitación, 4,3 g de ácido esteárico (15 mmol), 72,5 mg de RhI_3 (0,15 mmol) y 157 mg de PPh_3 (0,60 mmol). Se sustituyó la atmósfera interior del matraz por nitrógeno. Manteniendo la presión a 0,033 MPa, se agitó la mezcla durante 3 horas a 250 °C. Una vez detenido el calentamiento, al producto se le añadieron 50 mg de anisol como patrón interno. Del mismo modo que en el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$ para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

10 La tasa de conversión del ácido esteárico fue del 24 %, y los rendimientos de una olefina terminal y una olefina interna fueron del 2 % y el 22 %, respectivamente, con respecto al ácido esteárico de partida.

Ejemplos 1-9 a 1-11 y ejemplos comparativos 1-9 a 1-12

15 Estos ejemplos se llevaron a cabo del mismo modo que el ejemplo 1-8, excepto en que se usaron los catalizadores mostrados en la tabla 4 en lugar de RhI_3 .

Los resultados de los ejemplos 1-8 a 1-11 y los ejemplos comparativos 1-9 a 1-12 se resumen en la tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo				Ejemplo comparativo			
	1-8	1-9	1-10	1-11	1-9	1-10	1-11	1-12
Tipo de catalizador	RhI ₃	NiI ₂	FeI ₂	PtI ₂	RhCl ₃	NiCl ₂	FeCl ₂	PtCl ₂
Tasa de conversión (%)	24	20	2	14	20	10	0	9
Rendimiento total de olefinas (% en moles)	24	8	2	10	16	1	-	7
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	22	7	2	10	15	1	-	5
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	2	1	0	0	1	0	-	2

Ejemplo 2-1

5 En un matraz de recuperación de 10 ml, se agitaron 568,7 mg de ácido esteárico (2,0 mmol), 7,8 mg de catalizador de rodio $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (0,02 mmol), 31,8 mg de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (0,08 mmol) y 332 mg de yoduro de potasio (2,0 mmol) con una barra de agitación a 250 °C. Inmediatamente tras comenzar a calentar, el sólido de ácido esteárico se fundió hasta convertirse en una disolución uniforme, y la disolución comenzó a burbujear. Después de tres horas, se detuvo el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente y se filtró mientras que se lavaba con etil éter. Se eliminó por destilación el etil éter a presión reducida. Al producto se le añadieron 105,9 mg de anisol como patrón interno. De manera similar a en el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$ para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

10 El resultado de la cromatografía de gases (CG) mostró que quedaba una pequeña cantidad del ácido esteárico de partida. El resultado de la medición mediante $^1\text{H-RMN}$ mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 13 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 10 % y el 60 %, respectivamente.

Ejemplo 2-2 y Ejemplo comparativo 2-1

20 Estos ejemplos se llevaron a cabo del mismo modo que el ejemplo 2-1, excepto en que se usó yoduro de potasio en una cantidad tal como se muestra en la tabla 5.

Ejemplo 2-3

25 El ejemplo se realizó de manera similar al ejemplo 2-1, excepto en que se usó ácido láurico en lugar de ácido esteárico.

Los resultados de los ejemplos 2-1 a 2-3 y el ejemplo comparativo 2-1 se resumen en la tabla 5.

Tabla 5

	Catalizador	Yoduro		Cantidad de anhídrido acético	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Resultado de cuantificación mediante ¹ H-RMN del producto (%)			Tasa de conversión (%)
		Tipo	Cantidad de adición (multiplicidades molares *1)				Material de partida	Olefina interna	Olefina terminal	
Ejemplo 2-1	[RhCl(CO) ₂] ₂		KI	No añadido	250	3	13	60	10	87
Ejemplo 2-2	[RhCl(CO) ₂] ₂		KI	No añadido	250	5	8	65	16	92
Ejemplo 2-3	[RhCl(CO) ₂] ₂		KI	No añadido	250	3	18	41	41	82
Ejemplo comparativo 2-1	[RhCl(CO) ₂] ₂		Ninguno	No añadido	250	3	50	35	8	50

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido graso

Ejemplo 2-4

5 En un matraz de recuperación de 10 ml, se agitaron 568,7 mg de ácido esteárico (2,0 mmol), 7,8 mg de catalizador de rodio $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (0,02 mmol), 31,8 mg de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (0,08 mmol), 56,9 mg de anhídrido acético (0,2 mmol), 332 mg de yoduro de potasio (2,0 mmol) con una barra de agitación a 250 °C. Inmediatamente tras comenzar a calentar, el sólido de ácido esteárico se fundió para dar una disolución uniforme, y la disolución comenzó a burbujear. Después de tres horas, se detuvo el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente (25 °C) y se filtró mientras que se lavaba con etil éter. Se eliminó por destilación el etil éter a presión reducida. Al producto se le añadieron 105,9 mg de anisol como patrón interno. De manera similar a en el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante ^1H -RMN para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

15 El resultado de la medición mediante CG mostró que quedaba una pequeña cantidad del ácido esteárico de partida. El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 4 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 8 % y el 86 %, respectivamente.

Ejemplo 2-5

20 El ejemplo se realizó de manera similar al ejemplo 2-4, excepto en que se usó yoduro de tetraetilamonio en lugar de yoduro de potasio.

25 El resultado de la medición mediante CG mostró que quedaba una pequeña cantidad del ácido esteárico de partida. El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 12 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 1 % y el 63 %, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2-2

El ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 2-4, excepto en que no se usó yoduro de potasio.

30 El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 38 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 6 % y el 45 %, respectivamente.

Los resultados de los ejemplos 2-4 y 2-5 y el ejemplo comparativo 2-2 se resumen en la tabla 6.

Tabla 6

	Catalizador	Yoduro		Cantidad aditiva de anhídrido acético (multiplicidades molares *1)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Resultado de cuantificación mediante ¹ H- RMN del producto (%)			Tasa de conversión (%)
		Tipo	Cantidad aditiva (multiplicidades molares *1)				Material de partida	Olefina interna	Olefina terminal	
Ejemplo 2-4	[RhCl(CO) ₂] ₂	KI	1	0,1	250	3	4	86	8	96
Ejemplo 2-5	[RhCl(CO) ₂] ₂	Et ₃ Ni	1	0,1	250	3	12	63	1	88
Ejemplo comparativo 2-2	[RhCl(CO) ₂] ₂	Ninguno	-	0,1	250	3	38	45	6	62

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido esteárico

Ejemplo 2-6

El ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 2-4, excepto en que se cambiaron la cantidad de anhídrido acético y la temperatura de reacción tal como se muestra en la tabla 7.

5 El resultado de la medición mediante CG mostró que quedaba una pequeña cantidad del ácido esteárico de partida. El resultado de la medición mediante ¹H-RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 6 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 65 % y el 38 %, respectivamente.

10 Ejemplo comparativo 2-3

En un matraz de recuperación de 10 ml, se agitaron 568,7 mg de ácido esteárico (2,0 mmol), 7,8 mg de catalizador de rodio [RhCl(CO)₂]₂ (0,02 mmol), 31,8 mg de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (0,08 mmol), 569 mg de anhídrido acético (2 mmol) con una barra de agitación a 140 °C. Inmediatamente tras comenzar a calentar, el sólido de ácido esteárico se fundió para dar una disolución uniforme, y la disolución comenzó a burbujear. Después de tres horas, se detuvo el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente (25 °C) y se filtró, mientras se lavaba con etil éter. Al producto se le añadieron 95,9 mg de n-nonadecano como patrón interno. Se midió el producto mediante medición de CG. El resultado mostró que casi no hubo olefina producida.

20 Los resultados del ejemplo 2-6 y el ejemplo comparativo 2-3 se resumen en la tabla 7.

Tabla 7

	Catalizador	Yoduro		Cantidad aditiva de anhídrido acético (multiplicidades molares ^{*1})	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Resultado de cuantificación mediante H-			Tasa de conversión (%)
		Tipo	Cantidad aditiva (multiplicidades molares ^{*1})				Material de partida	Olefina interna	Olefina terminal	
Ejemplo 2-6	[RhCl(CO) ₂] ₂		1	1	140	3	6	38	65	94
Ejemplo comparativo 2-3	[RhCl(CO) ₂] ₂	Ninguno	-	1	140	3	100	-	-	0

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido esteárico

Ejemplo 2-7

5 En un matraz de recuperación de 50 ml, se agitaron 13,0607 g de ácido esteárico (0,046 mol), 0,316 g de catalizador de paladio $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (0,00045 mol), 5,9 g de trifenilfosfina (Ph_3P) (0,0225 mol), 2,49 g de yoduro de potasio (0,015 mol), y 0,9581 g de escualano como patrón interno con una barra de agitación durante 24 horas a 250 °C. Entonces se tomó una muestra y se sometió a análisis de CG. El resultado del análisis de CG mostró que el rendimiento de olefina fue del 90,6 %.

Ejemplo comparativo 2-4

10 En un matraz de recuperación de 50 ml, se agitaron 12,7069 g de ácido esteárico (0,045 mol), 0,316 g de catalizador de paladio $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ (0,00045 mol), 2,36 g de trifenilfosfina (Ph_3P) (0,0135 mol) y 0,9684 g de escualano como patrón interno con una barra de agitación durante 24 horas a 250 °C. Entonces se tomó una muestra y se sometió a análisis de CG. El resultado del análisis de CG mostró que el rendimiento de olefina fue del 16,2 %.

15 Los resultados del ejemplo 2-7 y el ejemplo comparativo 2-4 se resumen en la tabla 8.

Tabla 8

	Catalizador	Cantidad de ligando de Ph ₃ P (multiplicidades molares *2)	Yoduro		Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento de olefina (%)
			Tipo	Cantidad aditiva (multiplicidades molares *1)			
Ejemplo 2-7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$	50	KI	0,33	250	24	90,6
Ejemplo comparativo 2-4	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$	30	Ninguno	-	250	24	16,2

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido esteárico

*2: Cantidad de 1 mol de catalizador

Ejemplo 2-8

5 En un tubo de ensayo con tapón de rosca con un septo, se agitaron 142,2 mg de ácido esteárico (0,5 mmol), 3,3 mg de catalizador de cobalto $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2]$ (0,005 mmol), 51,0 mg de anhídrido acético (0,5 mmol) y 83,0 mg de yoduro de potasio (0,5 mmol) con una barra de agitación durante 3 horas a 250 °C. Una vez detenido el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente (25 °C) y se filtró, mientras se lavaba con etil éter. Se eliminó por destilación el etil éter a presión reducida. Al producto se le añadió anisol como patrón interno. Se midió el producto mediante $^1\text{H-RMN}$.

10 El resultado de la medición mediante $^1\text{H-RMN}$ mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 22 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 16 % y el 11 %, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2-5

15 El ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 2-8, excepto en que no se usó yoduro de potasio.

20 El resultado de la medición mediante $^1\text{H-RMN}$ mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 2 %, y que no había olefina.

Los resultados del ejemplo 2-8 y el ejemplo comparativo 2-5 se resumen en la tabla 9.

Tabla 9

	Catalizador	Yoduro		Cantidad aditiva de anhídrido acético (multiplicidades molares *1)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Resultado de cuantificación mediante ¹ H-RMN del producto (%)			Tasa de conversión (%)
		Tipo	Cantidad aditiva (multiplicidades molares *1)				Material de partida	Olefina interna	Olefina terminal	
Ejemplo 2-8	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2]$	KI	1	1	250	3	22	11	16	78
Ejemplo comparativo 2-5	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CoCl}_2]$	Ninguno	-	1	250	3	2	-	-	98

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido esteárico

Ejemplo 2-9

5 En un tubo de ensayo con tapón de rosca con un septo, se agitaron 142,2 mg de ácido esteárico (0,5 mmol), 7,8 mg de catalizador de iridio $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}]$ (0,01 mmol) y 75,0 mg de yoduro de sodio (0,5 mmol) con una barra de agitación durante 3 horas a 250 °C. Una vez detenido el calentamiento, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente (25 °C) y se filtró, mientras se lavaba con etil éter. Se eliminó por destilación el etil éter a presión reducida. Al producto se le añadió anisol como patrón interno. Se midió el producto mediante ^1H -RMN.

10 El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 19 %, la cantidad de una olefina interna era del 81 % y no había olefina terminal.

Ejemplo comparativo 2-6

15 El ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 2-9, excepto en que no se usó yoduro de sodio.

El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 32 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 3 % y el 65 %, respectivamente.

20 Los resultados del ejemplo 2-9 y el ejemplo comparativo 2-6 se resumen en la tabla 10.

Tabla 10

	Catalizador	Yoduro		Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Resultado de cuantificación mediante $^1\text{H-RMN}$ del producto (%)			Tasa de conversión (%)
		Tipo	Cantidad aditiva (multiplicidades molares *1)			Material de partida	Olefina interna	Olefina terminal	
Ejemplo 2-9	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}]$	NaI	1	250	3	19	81	-	81
Ejemplo comparativo 2-6	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}]$	Ninguno	-	250	3	32	65	3	68

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido esteárico

Ejemplo 2-10

5 En un matraz de recuperación de 20 ml, se agitaron 1,28 g de ácido esteárico (4,5 mmol), 58,8 mg de catalizador de níquel $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$ (0,09 mmol), 47,2 mg de trifetilfosfina (Ph_3P) (0,18 mmol), 1,49 g de yoduro de potasio (9 mmol) con una barra de agitación durante 3 horas a 250 °C. Al producto se le añadió anisol como patrón interno. Se midió el producto mediante ^1H -RMN.

10 El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 74 %, y que las cantidades de una olefina terminal y una olefina interna eran del 1 % y el 11 %, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2-7

El ejemplo se realizó de manera similar al ejemplo 2-10, excepto en que no se usó yoduro de potasio.

15 El resultado de la medición mediante ^1H -RMN mostró que la cantidad que quedaba del ácido esteárico de partida era del 87 %, la cantidad de una olefina interna era del 4 % y no había olefina terminal.

Los resultados del ejemplo 2-10 y el ejemplo comparativo 2-7 se resumen en la tabla 11.

Tabla 11

	Catalizador	Yoduro		Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Resultado de cuantificación mediante $^1\text{H-RMN}$ del producto (%)			Tasa de conversión (%)
		Tipo	Cantidad aditiva (multiplicidades molares *1)			Material de partida	Olefina interna	Olefina terminal	
Ejemplo 2-10	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$	KI	2	250	3	74	11	1	26
Ejemplo comparativo 2-7	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2]$	Ninguno	-	250	3	87	4	-	13

*1: Cantidad con respecto a 1 mol de ácido esteárico

Ejemplo de preparación 3-1

5 En un recipiente de reacción de 500 ml, a 154 g de cloruro de ácido esteárico (0,51 mol) se añadieron 153 g de estearato de sodio (0,50 mol) a lo largo de 30 minutos a 25 °C con agitación. Entonces se agitó la mezcla durante 2 horas a 90 °C. Se filtró la mezcla de reacción y se cristalizó añadiendo éter de petróleo. Los cristales resultantes se filtraron, se lavaron y se secaron a presión reducida para dar 198 g de anhídrido esteárico (0,36 mol).

Ejemplo de preparación 3-2

10 En un recipiente de reacción de 300 ml, se calentaron una barra de agitación, 142 g de ácido esteárico (0,50 mol) y 51 g de anhídrido acético (0,50 mol) hasta 120 °C a 27 kPa. Se disminuyó la presión interna del sistema de reacción hasta 1,3 kPa a lo largo de 2 horas. Se eliminó por destilación el ácido acético que se generó. Se hizo reaccionar la mezcla adicionalmente durante 4 horas a 150 °C (1,3 kPa) para dar 137 g de anhídrido esteárico (0,50 mol).

15 Ejemplo 3-1

20 En un matraz de recuperación de 50 ml, se colocaron 12,4 g de anhídrido esteárico (22,5 mmol) preparados según el ejemplo de preparación 1, 316 mg de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (0,45 mmol), 236 mg de PPh_3 (0,90 mmol) y 2,5 g de yoduro de potasio (15 mmol). Se sustituyó la atmósfera interior del matraz por nitrógeno. Manteniendo la presión a 0,033 MPa, se agitó la mezcla con una barra de agitación durante 3 horas a 160 °C. Una vez detenido el calentamiento, al producto se le añadió anisol como patrón interno. Del mismo modo que el ejemplo 1-1, se midió el producto mediante ^1H -RMN para cuantificar el material de partida y los materiales producidos.

25 La tasa de conversión de anhídrido esteárico fue del 68 %. Los rendimientos de una olefina terminal, una olefina interna y el ácido esteárico fueron del 24 %, el 42 % y el 68 %, respectivamente, con respecto al anhídrido esteárico de partida.

Ejemplo comparativo 3-1

30 El ejemplo se llevó a cabo del mismo modo que el ejemplo 3-1, excepto en que no se usó yoduro de potasio.

La tasa de conversión de anhídrido esteárico fue del 6 %, y los rendimientos de una olefina terminal y ácido esteárico fueron del 3 % y el 5 %, respectivamente, con respecto al anhídrido esteárico de partida.

35 Ejemplos 3-2 a 3-7

Estos ejemplos se llevaron a cabo del mismo modo que el ejemplo 3-1, excepto en que se usaron PPh_3 y yoduro de potasio en cantidades tal como se muestran en la tabla 12.

40 Los resultados de los ejemplos 3-1 a 3-7 y el ejemplo comparativo 3-1 se resumen en la tabla 12.

Tabla 12

	Ejemplo							Ejemplo comparativo 3-1
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	
Tipo de catalizador				(Ph ₃ P) ₂ PdCl ₂				
Cantidad de catalizador (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	2	2	2	2	2	2	2	2
Cantidad aditiva de PPh ₃ (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	4	6	8	20	4	4	4	4
Cantidad aditiva de KI (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	67	67	67	67	4	20	40	-
Tasa de conversión (%)	68	63	40	13	49	71	73	6
Rendimiento total de olefina (% en moles)	66	61	39	9	48	71	73	3
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	42	30	18	3	24	36	42	0
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	24	31	21	6	24	35	31	3
Rendimiento de ácido esteárico (% en moles)	68	63	40	13	49	70	73	5

Ejemplos 3-8 a 3-10 y ejemplo comparativo 3-2

Estos ejemplos se llevaron a cabo del mismo modo que el ejemplo 3-1, excepto en que los tipos y las cantidades del catalizador y el yoduro usados fueron tal como se muestra en la tabla 13 y no se añadió PPh_3 .

5

Los resultados de los ejemplos 3-8 a 3-10 y el ejemplo comparativo 3-2 se resumen en la tabla 13.

Tabla 13

	3-8	Ejemplo 3-9	3-10	Ejemplo comparativo 3-2
Tipo de catalizador	[RhCl(CO) ₂] ₂			
Cantidad de catalizador (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	0,67	0,67	0,67	0,67
Tipo de yoduro	KI	NaI	(n-butil) ₄ NI	-
Cantidad aditiva de yoduro (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	67	67	67	-
Tasa de conversión (%)	99	99	23	0
Rendimiento total de olefina (% en moles)	99	99	17	0
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	78	97	10	0
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	21	2	7	0
Rendimiento de anhídrido esteárico (% en moles)	99	99	13	0

Ejemplos 3-11 a 3-16 y ejemplos comparativos 3-3 a 3-8

5 Estos ejemplos se realizaron de manera similar al ejemplo 3-1, excepto en que el tipo de catalizador, las cantidades de catalizador, PPh_3 , y yoduro de potasio, y la temperatura de reacción usados fueron tal como se muestra en la tabla 14 y se usó el anhídrido esteárico preparado en el ejemplo de preparación 3-2.

Los resultados de los ejemplos 3-11 a 3-16 y los ejemplos comparativos 3-3 a 3-8 se resumen en la tabla 14.

Tabla 14

	Ejemplo comparativo											
	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
	[RhCl(CO) ₂] ₂	IrCl(CO) ₃	(Ph ₃ P) ₂ NiCl ₂	Ru ₃ (CO) ₁₂	CoCl ₂	FeCl ₂	[RhCl(CO) ₂] ₂	IrCl(CO) ₃	(Ph ₃ P) ₂ NiCl ₂	Ru ₃ (CO) ₁₂	CoCl ₂	FeCl ₂
Tipo de catalizador												
Cantidad de catalizador (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	1	2	2	0,67	2	2	1	2	2	0,67	2	2
Cantidad aditiva de PPh ₃ (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	8
Cantidad aditiva de KI (% en moles con respecto a anhídrido esteárico)	20	20	20	20	20	20	-	-	-	-	-	-
Temperatura de reacción	160 °C	160 °C	200 °C	200 °C	250 °C	250 °C	160 °C	160 °C	200 °C	200 °C	250 °C	250 °C
Tasa de conversión (%)	100	98	74	30	26	56	0	54	0	15	0	24
Rendimiento total de olefina (% en moles)	99	98	74	20	7	10	0	38	0	11	0	2
Rendimiento de olefina interna (% en moles)	72	98	43	20	7	7	0	14	0	11	0	1
Rendimiento de olefina terminal (% en moles)	27	0	31	0	0	3	0	24	0	0	0	1
Rendimiento de ácido esteárico (% en moles)	100	98	74	29	21	10	0	46	0	15	0	24

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de descarbonilación para producir una olefina a partir de un ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo, usando un compuesto que contiene yodo y al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 8, 9 y 10 como catalizador; en el que el ácido carboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo es un ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo, un haluro del mismo, un éster del mismo o una amida del mismo.
2. Procedimiento para producir una olefina según la reivindicación 1, en el que el ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un derivado del mismo es un ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β .
3. Procedimiento para producir una olefina según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto que comprende yodo y al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 8, 9 y 10 es un compuesto que comprende yodo y al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 9 y 10.
4. Procedimiento para producir una olefina, que comprende descarbonilación de un ácido monocarboxílico que tiene un átomo de hidrógeno en β o un anhídrido del mismo en presencia de un yoduro y un catalizador que comprende un elemento seleccionado de metales de los grupos 8, 9, y 10, siendo la cantidad del catalizador de 0,00001 a 0,2 mol basándose en el átomo de metal con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene el átomo de hidrógeno en β , y siendo la cantidad del yoduro de 0,001 a 10 mol basándose en el átomo de yodo con respecto a un mol del ácido carboxílico que tiene el átomo de hidrógeno en β .
5. Procedimiento para producir una olefina según la reivindicación 4, en el que el elemento seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 8, 9, y 10 es un elemento seleccionado del grupo que consiste en los grupos 9 y 10.
6. Procedimiento para producir una olefina según la reivindicación 4 ó 5, en el que el yoduro es un yoduro de un elemento seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos 1 a 14 o un compuesto de amonio cuaternario representado por la fórmula (1):



en la que, R representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 22 átomos de carbono; Y representa un grupo $-\text{Z}-(\text{CH}_2)_m-$, en el que Z representa un grupo éter, amino, amida o éster, y m representa un número de 1 a 6; n representa 0 ó 1;

R, Y y n pueden ser iguales o diferentes entre sí; y dos $[\text{R}-(\text{Y})_n]\text{S}$ pueden formar juntos una estructura cíclica.