

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 931**

51 Int. Cl.:

C25B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2015 PCT/EP2015/068574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16023951**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2015 E 15748263 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3180459**

54 Título: **Procedimiento de preparación de alcoholes mediante acoplamiento reductor electroquímico**

30 Prioridad:

14.08.2014 EP 14181057

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

05.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AUST, NICOLA CHRISTIANE;
GRIESBACH, ULRICH;
PELZER, RALF;
HAAG, THOMAS;
BERENS, ULRICH y
BOTZEM, JOERG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 718 931 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de alcoholes mediante acoplamiento reductor electroquímico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de alcoholes mediante acoplamiento reductor electroquímico de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto carbonilo.

Antecedentes de la invención

10 El acoplamiento reductor electroquímico es un tipo importante de reacciones de formación de enlaces carbono-carbono. Una gran variedad de materiales de partida se han usado con éxito. Las olefinas substituidas son una clase importante de estos compuestos. Pueden hidromerizarse entre sí o acoplarse con otros compuestos, tales como compuestos carbonilo.

Descripción de la técnica relacionada

Un ejemplo importante industrialmente de una reacción de electrohidrodimerización es la síntesis de adiponitrilo, un importante precursor del nilón 6,6 (M. M. Baizer, Chemtech, vol. 10, pág. 161, (1980); D. E. Danly, AIChE Symposium Series, vol. 77, pág. 39, (1981)).

15 La superficie catódica de la pila electroquímica debe tener un potencial catódico suficiente para la reducción electroquímica de un sustrato. La reducción electroquímica del sustrato, por ejemplo, el compuesto olefínico, compete con la reducción de los protones que están presentes en la solución de electrolito e igualmente necesarios para el camino de electrosíntesis. Un acoplamiento reductor satisfactorio requiere que un sustrato sea reducido preferentemente frente a los protones en la primera etapa. El agua es, en muchos casos, la fuente de protones preferida.
20 Para alcanzar buenas selectividades y rendimientos, convencionalmente se usan materiales de electrodo con un alto sobrepotencial de hidrógeno, tal como electrodos de plomo o mercurio (M. F. Nielsen, J. H.P. Utley, en Organic Electrochemistry, 4th ed., pág. 795, (2001), H. Lund, O. Hammerich, Eds., Marcel Dekker, New York).

25 S. M. Makarochkina y A. P. Tomilov (J. Gen. Chem. USSR, vol. 44, pág. 2523, (1974) divulgan que pueden obtenerse alcoholes terciarios con varios grupos funcionales, mediante el acoplamiento reductor de cetonas alifáticas con olefinas activadas en una pila dividida, que usa cátodos de mercurio o grafito. Los alquenos sin grupos captadores de electrones, tal como estireno, generalmente dan rendimientos de acoplamiento pobres.

30 M. Nicolas y R. Pallaud (C. R. Acad. Sci. Paris, vol. 265, Serie C, pág. 1044, (1967)) divulga el uso de un electrodo de mercurio en un electrolito acuoso para el acoplamiento reductor electroquímico de acetona y estireno, que proporciona 2-metil-4-fenil-2-butanol. Aunque los cátodos de mercurio pueden dar lugar a rendimientos incrementados, su uso puede ser problemático, por ejemplo, debido a la acumulación ecológicamente molesta de residuos conteniendo mercurio.

La Patente JP S57 143481 divulga la fabricación de 3-fenil-1-propanoles mediante electrolización de una solución mezclada que consiste en estireno, aldehído y agua que usa un cátodo de grafito. A la solución mezclada se agrega una sal de amonio cuaternaria de ácido sulfónico o ácido perclórico como un electrolito de soporte.

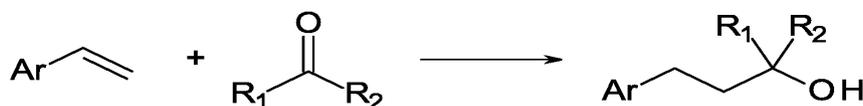
35 La Patente WO 2009/071478 se refiere a un procedimiento para la hidrodimerización de manera reductora de compuestos orgánicos insaturados por medio de un electrodo de diamante.

Schnatbaum, K. y Schafer, H. J. en Syntheses, vol. 5, págs. 864-872, (1999) describe la oxidación aniónica de carbohidratos con 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) como mediador.

40 El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento ecológicamente ventajoso, de alto rendimiento, para el acoplamiento reductor electroquímico de compuestos de vinilo aromáticos y compuestos carbonilo.

45 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de alcoholes mediante el acoplamiento reductor electroquímico de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto carbonilo, el cual comprende la electrolización de una solución de electrolito en una pila electroquímica, conteniendo la solución de electrolito menos del 5% en peso de agua y que comprende el compuesto de vinilo aromático, el compuesto carbonilo y un disolvente prático no acuoso, en el que la solución de electrolito está en contacto con un cátodo a base de carbono.

La reacción del procedimiento de acuerdo con la invención se ilustra mediante la ecuación siguiente:



en la que los restos Ar, R¹ y R² se definen tal como se describe más adelante.

El compuesto de vinilo aromático útil en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende un grupo vinílico unido a un resto arilo Ar. El resto arilo Ar puede ser un sistema de anillo fenilo o naftilo. El resto arilo Ar puede estar substituido con grupos no intervinientes. El término "substituyente no interviniente" se usa en la presente invención para indicar un substituyente, el cual puede estar presente en el compuesto vinilo aromático sin que cause alteración adversa substancial tanto en el curso del acoplamiento reductor deseado de dichos compuestos de vinilo aromáticos como en el rendimiento del producto deseado bajo las condiciones del procedimiento. Substituyentes no intervinientes representativos son, por ejemplo, alquilo de C₁₋₈, carbociclilo de C₃₋₈, heterociclilo de C₁₋₈, o heterocicloalquilo de C₁₋₈. Los alquilos pueden ser alquilo de cadena recta o alquilo ramificado.

Los compuestos de vinilo aromáticos adecuados son, por ejemplo, estireno, derivados de estireno tal como alquilo de C₁₋₈ estireno, por ejemplo, α -, β -, 2-, 3- ó 4-metil estireno, o di- y tri-metil estirenos en cualquier esquema de substitución. Un compuesto de vinilo aromático preferido es estireno.

El compuesto carbonilo útil en el procedimiento de acuerdo con la invención es un aldehído o una cetona. Comprende un grupo carbonilo, al cual están unidos los substituyentes R₁ y R₂. R₁ y R₂ son preferiblemente átomos de hidrógeno o grupos alquilo, a los cuales pueden unirse grupos no intervinientes. Son particularmente preferidos los compuestos R₁-CO-R₂ en los cuales R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o alqueno de C₁₋₈, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o hexenilo, carbociclilo o carbociclenilo de C₃₋₈, tal como ciclopropanilo, ciclobutanilo, ciclopentanilo, ciclohexenilo, ciclohexanilo o bencilo, carbocicliclilo o carbociclicliloalquilo de C₄₋₈, tal como metil-, etil-, o propilciclopentanilo, metil-, etil-, o propilciclopentenilo, metil-, etil-, o propilciclohexanilo, metil-, etil-, o propilciclohexenilo, o metil-, etil-, o propilbencilo, heterociclilo o heterociclenilo de C₁₋₈, tal como aziridinilo, dioxetanilo, furanilo, imidazolilo, morfolinilo o piridinilo, o heterociclicliloalquilo o heterociclicliloalquilo de C₂₋₈, tal como metil-, etil-, o propilaziridinilo, metil-, etil-, o propildioxetanilo, metil-, etil-, o propilfuranilo, metil-, etil-, o propilimidazolilo, o metil-, etil-, o propilmorfolinilo, o R₁ y R₂ conjuntamente forman un carbociclo o heterociclo saturado o insaturado. Los alquilos pueden ser alquilo de cadena recta o alquilo ramificado.

Los compuestos carbonilo adecuados son, por ejemplo, pentanal, 2-metilpentanal, hexanal, 2-etilhexanal, heptanal, 4-formiltetrahidropirano, 4-metoxibenzaldehído, 4-tercbutilbenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, glutaraldehído, ciclohexenona, ciclohexanona, acetona, y dietil cetona. Los compuestos carbonilo preferidos son ciclohexenona, ciclohexanona, acetona, y dietil cetona. Son particularmente preferidos los compuestos carbonilo que tienen un total de 3 a 8 átomos de carbono, en los cuales además del grupo carbonilo no comprende heteroátomos adicionales. Un compuesto especialmente preferido es acetona.

Típicamente, la relación molar de compuesto carbonilo a compuesto de vinilo aromático en la solución de electrolito está dentro del intervalo de 20 a 4, preferiblemente en el intervalo de 15 a 4, particularmente preferida en el intervalo de 13 a 6. Preferiblemente, la concentración del compuesto de vinilo aromático es desde 1 hasta 25% en peso, más preferiblemente 5 a 20% en peso, en base al peso total de la solución de electrolito. A concentraciones más altas, comienza a presentarse la dimerización no deseada de los compuestos de vinilo aromáticos; a concentraciones más bajas el procedimiento se vuelve no atractivo económicamente.

La solución de electrolito comprende el compuesto de vinilo aromático y el compuesto carbonilo como una solución homogénea, es decir, molecularmente disuelta, o como una solución coloidal.

La solución de electrolito comprende además un disolvente prótico no acuoso. El disolvente prótico es un disolvente que tiene un átomo de hidrógeno unido a un oxígeno (tal como en un grupo hidroxilo) o un nitrógeno (tal como en un grupo amida). Las moléculas de dichos disolventes donan fácilmente protones (H⁺) necesarios en el transcurso de la reacción. El disolvente prótico no acuoso está preferiblemente seleccionado entre alcoholes, aminas primarias y secundarias, y amidas primarias y secundarias. El disolvente prótico no acuoso particularmente preferido, es un alcohol, por ejemplo un alcohol primario de C₁₋₃. El disolvente prótico no acuoso especialmente preferido, es metanol. La solución de electrolito contiene menos del 5% en peso de agua, en particular menos del 2% en peso de agua, en base al peso total de la solución de electrolito.

Generalmente, la solución de electrolito comprende una sal conductora. Las sales conductoras soportan el transporte de la carga y reducen la carga óhmica. No intervienen en las reacciones de los electrodos. Preferiblemente, la sal conductora está comprendida en una cantidad dentro del intervalo de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente 0,2 a 15% en peso, más preferiblemente 0,25 a 10% en peso, incluso más preferiblemente 0,5 a 7,5% en peso y especialmente preferiblemente 1,0 a 6,0% en peso, en base al peso total de la solución de electrolito.

Las sales conductoras particularmente adecuadas son sales de amonio cuaternario, tal como sales de tetrabutilamonio o etiltributilamonio, sales de fosfonio cuaternarias, y sales de amonio y fosfonio biscuaternarias tal como bis(hidróxido de dibutiletilamonio) hexametileno (Patente EP 635 587 A). Como el contraión puede usarse sulfato, bisulfato, alquil sulfatos, aril sulfatos, alquil sulfonatos, aril sulfonatos, haluros, fosfatos, carbonatos, alquil fosfatos, alquil carbonatos, nitratos, alcóxidos, hidróxido, tetrafluoroborato o perclorato. Adicionalmente, pueden usarse líquidos iónicos como sales conductoras. Los líquidos iónicos adecuados se encuentran descritos en "Ionic Liquids in Synthesis", ed. Peter Wasserscheid, Tom Welton, Wiley VCH, capt. 1 a 3, (2003).

En una realización del procedimiento de la invención, la solución de electrolito comprende un compuesto de radical estable. Los compuestos de radicales estables son moléculas con electrones impares que son invariables o, en otras palabras, no producen de manera espontánea dimerización o transposición.

5 Preferiblemente, el compuesto de radical estable es un compuesto de radical orgánico estable, especialmente un radical nitroxilo. Un compuesto de radical estable adecuado es (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il)oxilo (TEMPO) y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (OH-TEMPO). Los compuestos de radicales estables pueden servir como mediadores de transferencia de electrones al ánodo. Con el uso de un mediador, pueden lograrse diferentes selectividades. En el procedimiento de la presente invención, la oxidación del disolvente no acuoso compite con la oxidación del compuesto de vinilo aromático en el ánodo. La inclusión de un compuesto de radical estable puede suprimir de manera eficaz la oxidación del compuesto de vinilo aromático. En su lugar, la reacción anódica se modifica hacia la oxidación del disolvente no acuoso, por ejemplo metanol a formaldehído.

De acuerdo con el presente procedimiento, se pasa una corriente eléctrica a través de la solución de electrolito en una pila electroquímica. Preferiblemente, la pila electroquímica es una pila electroquímica no dividida. El uso de una pila electroquímica no dividida proporciona ventajas significativas. Una pila dividida es inherentemente más compleja que una pila no dividida, ya que implica costes más altos en la construcción de la pila. Una pila dividida muestra una resistencia interna más alta que la de una pila no dividida, lo cual da como resultado costes de energía substancialmente más altos. Además, una pila no dividida tiene un tiempo de vida de la pila mayor, ya que el diafragma usado para dividir las pilas electroquímicas tiende a envejecer rápidamente.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en una pila electroquímica que comprende un ánodo y un cátodo. Los electrodos individuales pueden conectarse en paralelo (monopolar) o en serie (bipolar). El tipo de pila electroquímica usado en el procedimiento de la presente invención no es crítico, siempre y cuando que pueda mantenerse un mezclado y circulación adecuados. Pueden conectar uno o más ánodos y cátodos independientes a una fuente de corriente eléctrica directa, tal como una batería y similar.

Se prefieren las pilas de electrolisis sin dividir convencionales, tal como las pilas de vaso de precipitado o de placa y bastidor o pilas con electrodos de lecho fijo o de lecho fluidificado. En una realización preferida, la pila electroquímica es una pila de placa y bastidor. Este tipo de pila está compuesta esencialmente de placas de electrodos rectangulares y bastidores que las rodean. Pueden estar hechas de material polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo fluoruro de polivinilo, PTFE, etc. La placa de electrodo y el bastidor asociado están frecuentemente unidos entre sí para formar una unidad ensamblada. Mediante el prensado de una pluralidad de dichas unidades de placa y bastidor conjuntas, se obtiene un apilamiento que está ensamblado de acuerdo con el aspecto de construcción de filtros prensa. En el apilamiento pueden insertarse aún otras unidades de bastidor, por ejemplo, para la recepción de mallas de separación.

La pila puede ser también una pila de espacios capilares tal como se describe por F. Beck y H. Guthke en Chem.-Ing.-Techn., vol. 41, págs. 943-959, (1969). Una pila de espacios capilares contiene un apilamiento de discos de electrodos rectangulares o circulares, los cuales están separados mediante separadores no conductores. La solución de electrolito entra en el apilamiento circular a través de un canal central y es distribuida radialmente entre los electrodos.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el cátodo es un electrodo a base de carbono. Por electrodo de carbono se pretende indicar un electrodo que contiene carbono u otra superficie de material a base de carbono, el cual, durante su uso, está expuesto a la solución de electrolito en la pila. Preferiblemente, el carbono u otro material a base de carbono tienen una porosidad abierta que se extiende a las superficies del electrodo. El cátodo a base de carbono es, por ejemplo, un electrodo de grafito, un electrodo de capa de difusión de gas, o un electrodo de fieltro de carbono o electrodo de fieltro de grafito.

En una realización preferida, el cátodo a base de carbono es un electrodo de grafito. Los electrodos de grafito comprenden material de grafito poroso y/o denso. En otra realización preferida, el cátodo a base de carbono es un electrodo de capa de difusión de gas (GDL). Los GDLs se encuentran comercialmente disponibles. Los GDLs adecuados se encuentran descritos, entre otras, en las Patentes de EE.UU. 4.748.095, 4.931.168 y 5.618.392. Los GDLs comercialmente disponibles son, por ejemplo los de las series H2315 de Freudenberg FCCT KG, Höner Weg 2-4, 69465 Weinheim, Alemania. Un GDL generalmente comprende una capa de fibra o sustrato y una capa microporosa (MPL) que consiste en partículas de carbono unidas entre sí. El grado de hidrofobización puede variar de manera tal que pueda ajustarse la humectación y permeabilidad gaseosa. Los electrodos GDL para el procedimiento de la invención preferiblemente no contienen un catalizador soportado sobre la superficie del electrodo.

Aunque los GDLs normalmente se usan en aplicaciones gaseosas tal como pilas de combustible, se encontró que mostraban buen rendimiento como electrodo en reacciones de sustitución anódica, al igual que reacciones de alcoholación o de fluoración selectiva en una solución de electrolito, y ahora en reacciones de acoplamiento reductor. De manera provechosa, la generación de hidrógeno de un cátodo GDL en una solución de electrolito es relativamente escasa, lo que facilita la reducción preferencial del sustrato sobre los protones en la primera etapa de la reacción de acoplamiento reductor.

5 El ánodo usado en el procedimiento de la presente invención puede construirse de una amplia diversidad de materiales conductores. Así, los materiales para ánodos adecuados para uso en presente procedimiento incluyen, por ejemplo, acero, óxido de metal, carbono, y similares. Preferiblemente, el ánodo es un ánodo a base de carbono. El ánodo a base de carbono es, por ejemplo, un electrodo de grafito, un electrodo de capa de difusión de gas, o un electrodo de fieltro de carbono o electrodo de fieltro de grafito.

La densidad de corriente aplicada está dentro de intervalos conocidos para el experto. Preferiblemente, la densidad de corriente usada está dentro de un intervalo de desde 1 hasta 25 A/dm², más preferiblemente, dentro del intervalo de desde 1 hasta 10 A/dm².

10 Preferiblemente, la reacción de acoplamiento reductor electroquímica se realiza con una corriente constante aplicada, es decir, a un voltaje constante o un flujo de corriente constante. Por supuesto, es igualmente posible interrumpir la corriente eléctrica mediante un ciclo de corriente, tal como se describe en la Patente de EE.UU. 6.267.865.

La electrolisis se realiza usualmente a una temperatura de 5 a 60°C y bajo presión atmosférica o ligeramente elevada.

15 El procedimiento es adecuado tanto para operación discontinua, semidiscontinua o continua. El alcohol puede separarse de la solución de electrolito mediante procedimientos convencionales, preferiblemente por destilación. En un procedimiento continuo, una parte de la solución de electrolito puede descargarse de manera continua de la pila electroquímica y recuperarse al alcohol de la misma.

20 La destilación puede llevarse a cabo mediante procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. El conjunto de aparatos adecuados para el fraccionamiento mediante destilación comprende columnas de destilación tales como columnas de bandejas, las cuales pueden estar provistas de tapas de burbujas, platos de tamices, bandejas de tamices, rellenos, elementos internos, válvulas, salidas laterales, etc. Son especialmente adecuadas las columnas de pared divisoras, las cuales pueden estar provistas de salidas laterales, recirculaciones, etc. Para la destilación, puede usarse una combinación de dos o más de dos columnas de destilación. Otro conjunto de aparatos adecuados son evaporadores tales como evaporadores de película fina, evaporadores de película descendente, evaporadores Sambay, etc., y combinaciones de los mismos.

25 Una realización del procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a la preparación de 2-metil-4-fenil-2-butanol, en el que el compuesto de vinilo aromático es estireno y el compuesto carbonilo es acetona. El 2-metil-4-fenil-2-butanol puede posteriormente hidrogenarse mediante procedimientos convencionales a 2-metil-4-ciclohexil-2-butanol. El 2-metil-4-ciclohexil-2-butanol (Coranol) es una fragancia con un olor floral que se usa en la preparación de perfumes y materiales perfumados.

30 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Los GDLS usados en los ejemplos fueron no comerciales. Los resultados de las mediciones para los Ejemplos 1 a 9 se listan en la Tabla 1.

35 Abreviaturas usadas:

BT: pila de tipo vaso de precipitados

CG: espacio capilar (pila)

GDL: capa de difusión de gas

MTBS; metil sulfato de metiltributilamonio

40 OH-TEMPO: 4-hidroxi-TEMPO

PF: placa y bastidor (pila)

Ejemplo E1

45 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 4,2 g de estireno (8% en peso), 22,4 g de acetona (42% en peso) y 3,2 g de MTBS (metil sulfato de metiltributilamonio, 6% en peso) como sal conductora en 23,2 g de metanol (44% en peso) con 34 mA/dm² para 1,2 Faradios usando un ánodo de fieltro de grafito y un cátodo GDL. El análisis mediante GC mostró 100% de conversión de estireno y una selectividad al Carbinol Muget del 32%, lo que corresponde a un rendimiento del 32% y un rendimiento de corriente del 53% (véase Tabla 1).

50

Ejemplo Comparativo CE1

5 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 4,7 g de estireno (8% en peso), 25,3 g de acetona (42% en peso) y 3,6 g de MTBS (metil sulfato de metiltributilamonio, 6% en peso) como sal conductora en 26,4 g de agua (44% en peso) con 34 mA/dm² para 1,1 Faradios usando un ánodo de fieltro de grafito y un cátodo GDL. El análisis mediante GC mostró 95% de conversión de estireno y una selectividad al Carbinol Muget del 25%, lo que corresponde a un rendimiento del 24% y un rendimiento de corriente del 43% (véase Tabla 1).

Ejemplo E2

10 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 4,0 g de estireno (8% en peso), 21,6 g de acetona (42% en peso), 3,1 g de MTBS (metil sulfato de metiltributilamonio, 6% en peso) como sal conductora y 0,3 g de TEMPO (0,5% en peso) en 22,4 g de metanol (44% en peso) con 34 mA/dm² para 5 Faradios usando un ánodo de fieltro de grafito y un cátodo GDL. El análisis mediante GC mostró 92% de conversión de estireno y una selectividad al Carbinol Muget del 60%, lo que corresponde a un rendimiento del 55% y un rendimiento de corriente del 22% (véase Tabla 1).

15 El Ejemplo E3 es una repetición del Ejemplo E2 y muestra que los resultados son reproducibles (véase Tabla 1).

Tabla 1: Acoplamiento reductor electroquímico de acetona y estireno

#	Aditivo/sal conductora	Acetona [% en peso]	Estireno [% en peso]	Disolvente [% en peso]	Conversión de estireno [%]	Selectividad [%]	Rendimiento [%]	Rendimiento de corriente [%]
E1	-/6% de MTBS	42	8	MeOH/44	100	32	32	53
CE1	-/6% de MTBS	42	8	agua/44	95	25	24	43
E2	0,5% de TEMPO/6% de MTBS	42	8	MeOH/44	92	60	55	22
E3	0,5% de TEMPO/6% de MTBS	42	8	MeOH/44	97	56	54	27

20 A partir de la comparación de los Ejemplos E1 a E3 y del Ejemplo Comparativo CE1, resulta evidente que el uso de metanol en lugar de agua como el disolvente tiene un impacto favorable sobre la selectividad y rendimiento de la reacción, así como sobre el rendimiento de corriente. El uso de TEMPO mejora además la selectividad y rendimiento, al tiempo que baja el rendimiento de corriente.

Ejemplo Comparativo CE2

25 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 4,7 g de estireno (8% en peso), 34,2 g de acetona (57% en peso) y 3,6 g de MTBS (metil sulfato de metiltributilamonio, 6% en peso) en 17,1 g de agua (29% en peso) con 34 mA/dm² para 1,8 Faradios usando un ánodo de fieltro de grafito y un cátodo GDL. El análisis mediante GC mostró 93% de conversión de estireno y una selectividad al Carbinol Muget del 47%, lo que corresponde a un rendimiento del 44% y un rendimiento de corriente del 49% (véase Tabla 2).

Ejemplo Comparativo CE3

30 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 7,0 g de estireno (10% en peso), 42,0 g de acetona (60% en peso) y 0,4 g de acetato sódico (0,6% en peso) como sal conductora en 20,6 g de agua (29% en peso) con 34 mA/dm² para 1,8 Faradios usando un ánodo GDL y un cátodo GDL. El análisis mediante GC mostró 95% de conversión de estireno y una selectividad al Carbinol Muget del 40%, lo que corresponde a un rendimiento de corriente del 50%. El rendimiento aislado fue del 38% (véase Tabla 2).

Ejemplo E4

35 En una pila de placa y bastidor no dividida con un ánodo de fieltro de carbono y un cátodo GDL, se electrolizaron 240 g de estireno (8% en peso), 1260 g de acetona (42% en peso), 120 g de MTBS (metil sulfato de metiltributilamonio, 4% en peso) como sal conductora y 15 g de OH-TEMPO (0,5% en peso) en 1365 g de metanol (45,5% en peso) con 34 mA/dm² para 4,2 Faradios. El análisis mediante GC mostró 97% de conversión de estireno y una selec-

tividad al Carbinol Muget del 69%, lo que corresponde a un rendimiento del 67% y un rendimiento de corriente del 32% (véase Tabla 2).

Los Ejemplos E5 y E6 son repeticiones del Ejemplo E4 y muestran que los resultados son reproducibles (véase Tabla 2).

5 **Ejemplo E7**

10 En una pila de espacio capilar con dos espacios formados mediante electrodos de grafito (147 cm²), se electrolizó un suministro de 30,2 g/h de estireno, 168 g/h de acetona, 176 g/h de metanol y 12,9 g/h de MTBS al 60% en metanol (Suministro: 8% en peso de estireno, 43% en peso de acetona, 47% en peso de metanol, 2% en peso de MTBS) con 34 mA/dm² de un modo continuo. Esto dio como resultado una conversión en estireno del 84%, una selectividad del 45%, un rendimiento del 38% y un rendimiento de corriente del 58% (véase Tabla 2).

Los Ejemplos E8 a E10 se realizaron de manera análoga al Ejemplo E7; la variación de parámetros y resultados se listan en la Tabla 2.

La Tabla 2 muestra los resultados del acoplamiento reductor electroquímico de acetona y estireno de los Ejemplos E1 a E10 y los Ejemplos Comparativos CE1 a CE3.

Tabla 2: Acoplamiento reductor electroquímico de acetona y estireno

#	Pila	Anodo	Catodo	Aditivo/sal conductora	Acetona [% en peso]	Estireno [% en peso]	Disolvente [% en peso]	Conversión de estireno [%]	Selectividad [%]	Rendimiento [%]	Rendimiento de corriente [%]
E1	BT	Filtro grafito	GDL	-/6% MTBS	42	8	MeOH/44	100	32	32	53
CE1	BT	Filtro grafito	GDL	-/6% MTBS	42	8	agua/44	95	25	24	43
E2	BT	Filtro grafito	GDL	0,5% TEMPO/ 6% MTBS	42	8	MeOH/44	92	60	55	22
E3	BT	Filtro grafito	GDL	0,5% TEMPO/ 6% MTBS	42	8	MeOH/44	97	56	54	27
CE2	BT	Filtro grafito	GDL	-/6% MTBS	57	8	agua/29	93	47	44	49
CE3	BT	GDL	GDL	-/0,6% acetato sódico	60	10	agua/29	95	40	38 ^a isi.	50
E4	PF	Filtro grafito	GDL	0,5%OH-TEM- PO / 4% MTBS	42	8	MeOH/46	95	70	66	29
E5	PF	Filtro grafito	GDL	0,5%OH-TEM- PO / 4% MTBS	42	8	MeOH/46	95	67	63	27
E6	PF	Filtro grafito	GDL	0,5%OH-TEM- PO / 4% MTBS	42	8	MeOH/46	97	69	67	32
E7	CG	Grafito	Grafito	-/2% MTBS	43	8	MeOH/47	84	45	38	58
E8	CG	Filtro grafito	GDL	0,5%OH-TEM- PO / 2% MTBS	42	8	MeOH/47	87	67	58	23
E9	CG	Filtro grafito	GDL	0,2%OH-TEM- PO / 2% MTBS	42	8	MeOH/47	86	60	52	43
E10	CG	Filtro grafito	Grafito	0,5%OH-TEM- PO / 2% MTBS	42	8	MeOH/47	86	69	59	22
CE indica Ejemplo Comparativo											

Ejemplo E11

5 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 3,7 g de estireno (8% en peso), 20,3 g de metil etil cetona (43% en peso) y 1 g de MTBS (2% en peso) como sal conductora en 21,8 g de metanol (47% en peso) con 34 mA/dm² para 1,5 Faradios usando electrodos de grafito como el ánodo y el cátodo. El análisis mediante GCMS muestra 3-metil-5-fenil-3-pentanol como el pico de producto principal.

Ejemplo E12

10 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 3,3 g de estireno (8% en peso), 18,1 g de 2-heptanona (41% en peso) y 1,7 g de MTBS (2% en peso) como sal conductora en 20,0 g de metanol (47% en peso) con 34 mA/dm² para 2 Faradios usando electrodos de grafito como el ánodo y el cátodo. El análisis mediante GCMS muestra 6-metil-8-fenil-6-octanol como el pico de producto principal.

Ejemplo E13

15 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 3,4 g de estireno (8% en peso), 19,0 g de 2-nonanona (42% en peso) y 1,8 g de MTBS (4% en peso) como sal conductora en 21,0 g de metanol (47% en peso) con 34 mA/dm² para 2 Faradios usando electrodos de grafito como el ánodo y el cátodo. El análisis mediante GCMS muestra 8-metil-10-fenil-8-decanol como el pico de producto principal.

Ejemplo E14

20 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 4,0 g de estireno (8% en peso), 23,5 g de ciclohexanona (46% en peso) y 2,0 g de MTBS (4% en peso) como sal conductora en 21,1 g de metanol (42% en peso) con 34 mA/dm² para 2 Faradios usando un electrodo de grafito como el cátodo y uno de fieltro de grafito como el ánodo. El análisis mediante GCMS muestra 1-(2-feniletíl)-ciclohexanol como el pico de producto principal.

Ejemplo E15

25 En una pila de electrolisis de tipo vaso de precipitados no dividida de 100 ml, se electrolizaron 3,7 g de estireno (8% en peso), 19,1 g de ciclohexanona (46% en peso) y 4,8 g de MTBS (10% en peso) como sal conductora en 19,9 g de metanol (42% en peso) con 34 mA/dm² para 2 Faradios usando un electrodo de grafito como el cátodo y uno de fieltro de grafito como ánodo. El análisis mediante GCMS muestra 1-(2-feniletíl)-ciclododecanol como un pico de producto.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento de preparación de alcoholes mediante el acoplamiento reductor electroquímico de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto carbonilo, el cual comprende la electrolización de una solución de electrolito en una pila electroquímica, conteniendo la solución de electrolito menos del 5% en peso de agua y que comprende el compuesto de vinilo aromático, el compuesto carbonilo y un disolvente prótico no acuoso, en el que la solución de electrolito está en contacto con un cátodo a base de carbono.
- 2.** El procedimiento definido en la reivindicación 1, en el que el disolvente prótico no acuoso es un alcohol.
- 3.** El procedimiento definido en la reivindicación 2, en el que el disolvente prótico no acuoso es metanol.
- 10 **4.** El procedimiento definido en una de las reivindicaciones precedentes, en el que el cátodo a base de carbono es un electrodo de grafito, un electrodo de capa de difusión de gas, un electrodo de fieltro de carbono o un electrodo de fieltro de grafito.
- 5.** El procedimiento definido en una de las reivindicaciones precedentes, en el que el ánodo es un ánodo a base de carbono.
- 15 **6.** El procedimiento definido en la reivindicación 5, en el que el ánodo a base de carbono es un electrodo de grafito, un electrodo de capa de difusión de gas, un electrodo de fieltro de carbono o un electrodo de fieltro de grafito.
- 7.** El procedimiento definido en una de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de electrolito comprende una sal conductora.
- 8.** El procedimiento definido en la reivindicación 7, en el que la sal conductora es sal de amonio cuaternario.
- 20 **9.** El procedimiento definido en una de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de electrolito comprende un compuesto de radical estable.
- 10.** El procedimiento definido en la reivindicación 9, en el que el compuesto de radical estable es un radical nitroxilo.
- 11.** El procedimiento definido en la reivindicación 10, en el que el compuesto de radical estable es (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxilo o 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo.
- 25 **12.** El procedimiento definido en una de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto carbonilo es una cetona.
- 13.** El procedimiento definido en una de las reivindicaciones precedentes para la preparación 2-metil-4-fenil-2-butanol, en el que el compuesto de vinilo aromático es estireno y el compuesto carbonilo es acetona.
- 14.** El procedimiento definido en la reivindicación 13, en el que el 2-metil-4-fenil-2-butanol es posteriormente hidrogenado a 2-metil-4-ciclohexil-2-butanol.