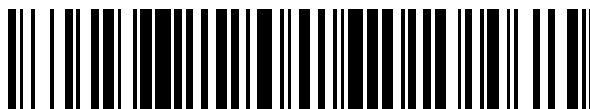


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 299**

51 Int. Cl.:

C07C 51/14 (2006.01)
C07C 53/122 (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01)
C07C 53/128 (2006.01)
C07C 53/134 (2006.01)
C07C 59/68 (2006.01)
C07C 63/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2017** **E 17209348 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 3502085**

54 Título: **Proceso para la conversión directa de alquenos en ácidos carboxílicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
15.10.2020

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

SANG, RUI;
KUCMIERCZYK, PETER;
DONG, KAIWU;
JACKSTELL, RALF;
BELLER, MATTHIAS y
FRANKE, ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 787 299 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

Proceso para la conversión directa de alquenos en ácidos carboxílicos

5 La invención se refiere a un proceso para la conversión directa de alquenos en ácidos carboxílicos.

Los ácidos carboxílicos se utilizan en la fabricación de polímeros, productos farmacéuticos, disolventes y aditivos alimentarios. Las rutas que conducen a ácidos carboxílicos incluyen generalmente la oxidación de hidrocarburos, alcoholes o aldehídos, la escisión oxidativa de olefinas mediante ozonólisis, la hidrólisis de triglicéridos, nitrilos, ésteres o amidas, la carboxilación de reactivos de Grignard o de organolitio y la halogenación y posterior hidrólisis de metilcetonas en la reacción de haloformo.

El documento WO 2006/066975 A1 divulga la producción de ácidos carboxílicos mediante hidroxycarbonilación de bromuros de arilo y de vinilo.

15 El objetivo de la invención es proporcionar un proceso con el que se puedan convertir alquenos directamente en un ácido carboxílico.

En el contexto de la presente solicitud, por "conversión directa" se entiende que la reacción tiene lugar en una etapa, es decir, sin separación o procesamiento o similar de un producto intermedio.

A este respecto no se excluye que en el transcurso de la reacción se formen intermedios, que se hacen reaccionar adicionalmente directamente.

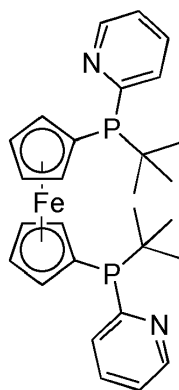
25 El objetivo se logra mediante un proceso según la reivindicación 1.

Proceso que comprende las etapas siguientes:

30 a) añadir un alqueno;

b) añadir un complejo que comprende un compuesto según la estructura (1) y Pd,

o un compuesto según la estructura (1) y una sustancia que comprende Pd



(1)

35 c) alimentar CO;

40 d) calentar la mezcla de reacción de forma que el alqueno se convierta en un ácido carboxílico, en el que el alqueno se convierte directamente en el ácido carboxílico.

En una variante del proceso la sustancia de la etapa b) se selecciona de entre: PdCl₂, PdBr₂, Pd(acac)₂, Pd(dba)₂ (dba = dibencilidenacetona), PdCl₂(CH₃CN)₂.

45 En una variante del proceso, la sustancia de la etapa b) es Pd(acac)₂.

En una variante del proceso, el proceso comprende la etapa adicional e):

50 e) añadir ácido acético.

En una variante del proceso, el proceso comprende la etapa adicional f):

f) añadir agua.

En una variante del proceso, el proceso comprende la etapa adicional g):

g) añadir ácido p-toluenosulfónico (PTSA).

En una variante del proceso, la mezcla de reacción de la etapa d) se calienta a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 160 °C.

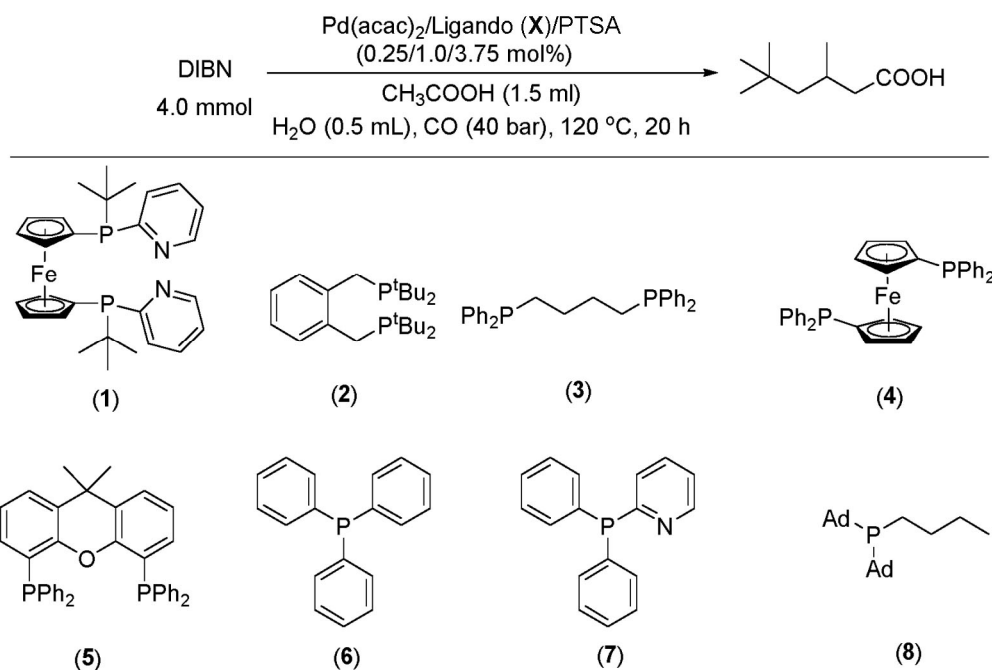
En una variante preferida del proceso, la mezcla de reacción de la etapa d) se calienta a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 140 °C.

En una variante del proceso, la alimentación de CO de la etapa c) se realiza de forma que la reacción se desarrolle a una presión de CO en el intervalo de 20 bar a 60 bar.

En una variante preferida del proceso, la alimentación de CO de la etapa c) se realiza de forma que la reacción se desarrolle a una presión de CO en el intervalo de 30 bar a 50 bar.

La invención se explica con más detalle a continuación por medio de ejemplos de realización.

Variación del ligando



Se cargó un vial de 4 ml con [Pd(acac)₂] (3,05 mg, 0,25% en moles), ligando (X) (1,0% en moles), ácido p-toluenosulfónico (28,5 mg, 3,75% en moles) y una varilla de agitación secada al horno. A continuación el vial se cierra con septos (caucho de estireno-butadieno recubierto con PTFE) y tapa de resina fenólica. El vial se evacua tres veces y se rellena de nuevo con argón. Con una jeringa se añadieron H₂O (0,5 ml), ácido acético (1,5 ml) y diisobuteno (DIBN) (4,0 mmol) al vial. El vial se dispuso en una placa de aleación que se llevó a un autoclave (300 ml) de la serie 4560 de Parr Instruments con atmósfera de argón. Después de purgar el autoclave tres veces con CO, la presión de CO aumentó a 40 bar a temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo a 120 °C durante 20 h. Tras finalizar la reacción, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. A continuación se añadió isooctano (100 µl) como patrón interno. La conversión se midió mediante análisis por CG.

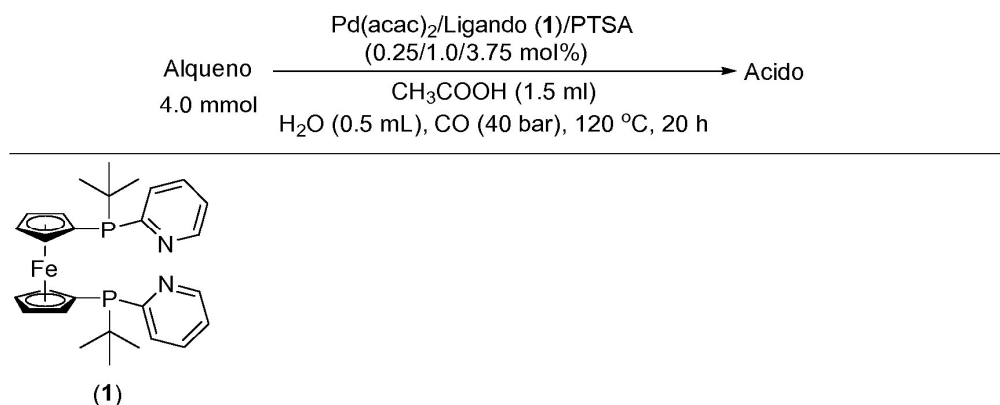
El ensayo descrito anteriormente se llevó a cabo variando el ligando (X) con X = 1 a 8.

Los resultados se resumen en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1:

Ligando	Rendimiento (%)
(1)*	> 99
(2)	7
(3)	39
(4)	26
(5)	16
(6)	8
(7)	13
(8)	29
* proceso según la invención	

Variación del alqueno

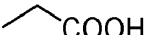
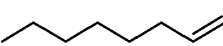
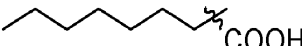
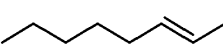
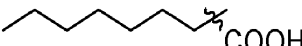


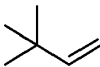
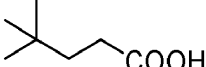
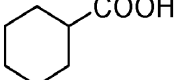
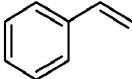
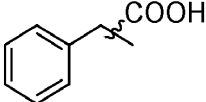
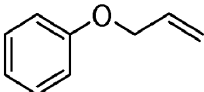
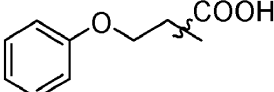
5 Se cargó un vial de 4 ml con [Pd(acac)₂] (3,07 mg, 0,25% en moles), ligando (1) (20,64 mg, 1,0% en moles), ácido p-toluenosulfónico (28,5 mg, 3,75% en moles) y una varilla de agitación secada al horno. A continuación el vial se cierra con septos (caucho de estireno-butadieno recubierto con PTFE) y tapa de resina fenólica. Después, el vial se conecta a la atmósfera con una aguja. El vial se evacua tres veces y se rellena de nuevo con argón. Con una jeringa se añadieron H₂O (0,5 ml), ácido acético (1,5 ml) y alqueno (4,0 mmol) al vial. El vial se dispuso en una placa de aleación que se llevó a un autoclave (300 ml) de la serie 4560 de Parr Instruments con atmósfera de argón. Después de purgar el autoclave tres veces con CO, la presión de CO aumentó a 40 bar a temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo a 120 °C durante 20 h. Tras finalizar la reacción, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó cuidadosamente. A continuación se añadió isooctano (100 µl) como patrón interno. La conversión se midió mediante análisis por CG.

El ensayo descrito anteriormente se llevó a cabo variando el alqueno.

Los resultados se resumen en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2:

Alqueno	Ácido	Rendimiento
		> 99%
		98%, mezcla de n/iso
		97%, mezcla de iso

Alqueno	Ácido	Rendimiento
		99%
		80%
		95%, mezcla de n/iso
		94%, mezcla de n/iso

Como muestran los resultados del ensayo, el objetivo se logra mediante un proceso según la invención.

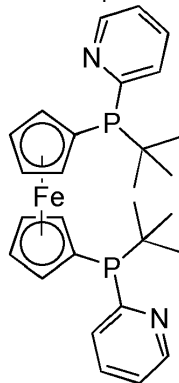
REIVINDICACIONES

1. Proceso que comprende las etapas siguientes:

a) añadir un alqueno;

b) añadir un complejo que comprende un compuesto según la estructura (1) y Pd,

o un compuesto según la estructura (1) y una sustancia que comprende Pd



(1)

c) alimentar CO;

d) calentar la mezcla de reacción de forma que el alqueno se convierta en un ácido carboxílico,

en el que el alqueno se convierte directamente en el ácido carboxílico.

2. Proceso según la reivindicación 1,

en el que la sustancia de la etapa b) se selecciona de entre:

PdCl₂, PdBr₂, Pd(acac)₂, Pd(dba)₂ (dba = dibencilidenacetona), PdCl₂(CH₃CN)₂.

3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 y 2,

comprendiendo el proceso la etapa adicional e):

e) añadir ácido acético.

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3,

comprendiendo el proceso la etapa adicional f):

f) añadir agua.

5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4,

comprendiendo el proceso la etapa adicional g):

g) añadir ácido p-toluenosulfónico.

6. Proceso según una de las etapas 1 a 5, en el que la mezcla de reacción se calienta a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 160 °C en la etapa d).

7. Proceso según una de las etapas 1 a 6, en el que la alimentación de CO de la etapa c) se realiza de forma que la reacción se desarrolle a una presión de CO en el intervalo de 20 bar a 60 bar.