

O.G. 11.361 TL/.

309074 FEB 10 1954



PATENTE DE INVENCION

=====

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES TETRAOLES"

- - - - -

Solicitante: MARATHON OIL COMPANY, Entidad norteamericana,
con domicilio en 539 South Main Street,
FINDLAY, OHIO 45840 - EE.UU.

- - - - -

Inventor: D. Perry Albert Argabright, ciudadano americano.-

- - - - -

3 0 9 0 7 4



Esta invención concierne a la preparación de alcoholes policíclicos partiendo de quinonas, y más particularmente, a la hidrogenación catalítica de quinonas aromáticas policíclicas para formar alcoholes alicíclicos.

5. Las quinonas ya han sido hidrogenadas anteriormente. Así, se ha hidrogenado la naftoquinona-1,4 usando, respectivamente, platino coloidal y níquel Raney. El producto de estas hidrogenaciones fué la naftoquinona-1,4-tetranhidro-5,6,7,8. Se ha obtenido la naftohidroquinona-1,4 por reducción no catalítica de la naftoquinona-1,4. En otra reducción no catalítica, se ha reducido el metil-2-naftoquinona-1,4 con LiAlH_4 para formar un producto con punto de fusión similar a un cis-dihidroxil-1,4-metil-2-tetrahidronaftaleno-1,2,3,4. La reducción química utilizando reactivos, tales como el cloruro estañoso-HCl; Sn-HCl; fenilhidrazina; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; y cloruro de magnesio trifenil metil, producen también la naftohidroquinona-1,4.
- 10.
- 15.

El inventor de este procedimiento ha descubierto ahora que las quinonas aromáticas policíclicas pueden ser hidrogenadas para formar alcoholes mono- y polihídricos mediante la hidrogenación de las quinonas en presencia de cromito de cobre. El mecanismo de este proceso difiere del mecanismo del proceso anterior del arte, ya que la hidroquinona no aparece como estado intermedio del proceso.

20.

En el proceso de esta invención se forman arilos alicíclicos mono- y alcoholes polihídricos. Estos alcoholes se forman de las quinonas-p-aromáticas policíclicas en las que, al menos, una estructura quinoide es terminal, es decir, es externa a la serie policíclica. Por ejemplo, la antraquinona-1,4 es una materia prima útil en mi proceso,

25.

30.



- mientras que su isómero-5,10 no lo es. En reacciones típicas, la naftoquinona-1,4 es hidrogenada al estado de tetrahydro-1,2,3,4-naftol-1, o bien al de tetrahydro-1,2,3,4-naftaleno-1,4 diol. Entre otras quinonas adecuadas se incluyen la
5. 2-hidroxil-1, naftoquinona-4; 2-metil-1, naftoquinona-4; 2-etil-1, naftoquinona-4; 2,3-dicloro-1, naftoquinona-4; 2,3-dibromo-1, naftoquinona-4; 2-amino-1, naftoquinona-4; 2-anilino-1; naftoquinona-4; 2,3-dianilino-1; naftoquinona-4; 3-cloro-2-piperidino-1, naftoquinona-4; 5-hidroxil-1, naftoquinona-4;
 10. 2-hidroxil-3-(3-metil-2-butenil)-1, naftoquinona-4; 2-hidroxil-3-isoamil-1, naftoquinona-4; 2-hidroxil-3-fenil-1, naftoquinona-4; 5-hidroxil-2-metil-1, naftoquinona-4; 2,3,6-tribromo-5-hidroxil-1, naftoquinona-4; 3-dihidroxil-1, naftoquinona-4; 5,8-dihidroxil-1, naftoquinona-
 15. 4; 2,5,8-trihidroxil-1, naftoquinona-4.

De lo que antecede, es evidente que tanto el anillo quinoide como los anillos aromáticos pueden ser sustituidos por una gran variedad de partes. Debe observarse, no obstante, que los sustitutos del anillo quinoide

20. deberán tener un diámetro molecular lo suficientemente pequeño para permitir a la quinona de la materia prima interactuar con el substrato catalítico. Así, los sustitutos metil o fenil en el anillo quinoide no impiden la interacción del anillo con el substrato, mientras que un sustituto
25. t-butil inhibe sensiblemente la reacción catalítica. La reactividad de un determinado sustituto de la quinona puede ser fácilmente determinado por una hidrogenación de prueba.

El cromito de cobre utilizado en esta invención

30. puede estar en forma sólida o depositado en un material no ácido, tal como sílice, de acuerdo con las técnicas conocidas. Normalmente, solo se requiere, aproximadamente de

3 09074



5.0 a 21.4 gramos por mol de quinona, aunque resulta preferible emplear de 10 a 30 gramos por mol. Si se desea, puede utilizarse más o menos catalizador.

- Generalmente, la reacción tiene lugar en presencia de un disolvente inerte a la reacción bajo las condiciones de la misma. Estos disolventes incluyen los alcanos, alcano alcoholes, etc. Normalmente son suficientes de 500 a 2,000 volúmenes, aproximadamente, de disolvente por mol de quinona para la disolución de esta última. La cantidad de determinada quinona soluble en un disolvente determinado, puede averiguarse fácilmente por los métodos ordinarios.
5. 10.

- La reacción se efectúa a temperaturas comprendidas entre 125 y 200°C aproximadamente, empleándose con preferencia las comprendidas entre los 135 y 175°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo que varía entre cerca de una hora y ocho horas, con preferencia, de dos a seis horas. Las presiones de hidrógeno que excedan de unos 35,153 kg/cm² pueden ser utilizadas, aunque se preferieren presiones comprendidas entre 210,921 y unos 351,535 kg/cm².
15. 20.

- El producto obtenido varía con la temperatura a que se ha efectuado la reacción. Así, cuando se hidrogena la 2-metil-1, naftoquinona-4 a 125°C de temperatura, se obtienen dos isómeros 2-metil-1, 4-dihidroxil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; con temperaturas de 150°C, se obtuvo una mezcla de e,e,e-2-metil-1, 4-dihidroxil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, juntamente con trans-1-hidroxil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno y 1-hidroxil-3-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno; mientras que a 175°C solo se obtienen los
25. 30.



alcoholes mencionados en último lugar. Así, puede verse que el proceso puede ser adaptado para la preparación de alcoholes (tetraoles) o glicoles, dependiendo de la temperatura de la reacción.

5. Los ejemplos siguientes ilustran más ampliamente mi invención; sin embargo, no se desea que la invención sea limitada a las materias primas, productos, etc. descubiertos. Se trata, más bien, de que todos aquellos equivalentes obvios para los expertos en el arte sean incluidos dentro del alcance de mi invención, según se reivindica.

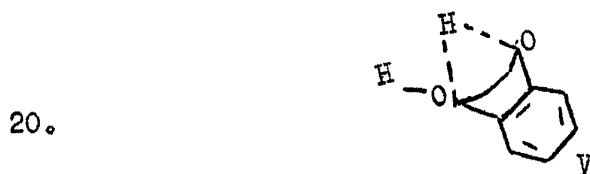
EJEMPLO I

10. Una parte de 15.8 gramos de naftoquinona-1,4 (0.100 mol) fué disuelta en 150 ml de etanol absoluto. Se añadieron a la solución 2,14 gramos de cromito de cobre, y la mezcla fué colocada en una bomba balanceable y llena de nitrógeno. La mezcla reaccionante fué calentada a 150°C durante cuatro horas en presencia de 210,218 - 210,921 kg/cm² de presión de hidrógeno. Al final del período de cuatro horas fué vaciada la bomba y sometida la
15. mezcla a filtración para separar la cromita de cobre. El filtrado fué destilado a presión atmosférica bajo nitrógeno. Después de haber evaporado el 75% del etanol, se añadió un igual volumen de éter que precipitó un sólido blanco. Este sólido fué separado y triturado con éter para
20. rendir 8.6 gramos de 1,4-hidroxil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno con un punto de fusión de 137.8 - 138°C. El resto de la solución fué destilado al vacío para recobrar unos vestigios de tetraol y 0.8 gramos de una mezcla de naftaleno diol, quinona y naftohidroquinona. Los datos siguientes muestran que este material es el trans isómero.
- 25.
- 30.

309074



- Infrarrojos: El espectro (gránulos KBr) muestra una fuerte y ancha banda de absorción a 3.05μ , típica de un OH unido con hidrógeno. En solución de cloroformo diluído esta banda se desplaza a los 2.80μ , siendo de
5. baja intensidad y nítida: Esta conducta es la típica de un grupo hidroxilo implicado en enlace de hidrógeno intermolecular polimérico. Si la asociación fuera intramolecular, la intensidad, forma, y posición de la banda sería independiente a la dilución. Esta observación arguye contra
10. la conformación en barco para el anillo alicíclico que incorpora los grupos hidroxilos como se representa en V. Esta estructura en forma de puente puede existir solamente si los grupos hidroxilos están en la configuración cis. El espectro muestra también fuerte absorción en las bandas
15. de 9.60μ , indicación de un grupo hidroxilo sobre un anillo ciclohexano, y en 13.16μ , típica de un anillo aromático orto-disustituído:



- Ultravioleta: El espectro ultravioleta (en etanol al 95%) muestra un racimo de tres picos cuyos coeficientes de localización (λ) y de extinción molar (ϵ) comparados
25. favorablemente con aquellos de o-xileno, un modelo lógico para II.

λ_{max} , $m\mu$	log ϵ	
	II	o Xileno
261-3	2.44	2.42
30. 266-7	2.36	2.35
271	2.25	2.33

Estos datos apoyan la estructura en la cual los



grupos hidroxilos están en el anillo saturado (I) más bien que en el anillo aromático (III).

5. Resonancia Magnética Nuclear: Un análisis NMR demostró plenamente que la hidrogenación tuvo lugar únicamente en el anillo oxigenado. El espectro fué obtenido en dimetilsulfóxido debido a la baja solubilidad del producto en los disolventes convencionales. Según se muestra en la siguiente tabla, las intensidades integradas de los protones OH y H α a OH son iguales, lo cual no ocurriría si los grupos OH estuvieran en el anillo aromático.

	Línea o grupo	τ	Intensidad relativa	Asignación de H
	Complejo Multiplete	2.71	9	Aromático
	Línea Aguda	4.91	4.5	Hidroxil
	Triplete Ancho	5.47	4.5	α a Hidroxil
15.	Línea parc. resuelta	8.10	~7.5 (1)	Metileno

(1) Oscurecimiento de la intensidad debido a interferencia de la banda lateral giratoria del disolvente.

20. Además, la intensidad de los hidrógenos α a -OH es la mitad de la correspondiente a los hidrógenos aromáticos, la cual es consistente con la estructura diol.

25. La presencia de nada más que una banda en la región del hidrógeno α a OH establece la equivalencia de los dos grupos hidroxilos. Esto es, los grupos hidroxilos son o bien axial-axial o ecuatorial-ecuatorial, pero no ecuatorial-axial. Si los dos hidrógenos terciarios ocuparan posiciones no equivalentes, se observarían dos bandas. Estos datos establecen que los dos grupos hidroxilos son trans uno con respecto al otro.



EJEMPLO II

- Una parte de 17.2 gramos de 2-metil-1, naftoqui-
nona-4 en 150 ml de etanol absoluto fué hidrogenada a
210,921 kg/cm² y 150°C durante cuatro horas en presencia de
5. cromito de cobre. Después de purgar la bomba fué vaciada
ésta y retirado el catalizador por filtración, siendo la
solución resultante clara y casi incolora, en contraste
con las soluciones purpúreas obtenidas en la reducción de
la naftoquinona-1,4. Se formaron tres productos con una
10. conversión del 96,2% según se determinó por el cromatógrafo
de gas. Los productos fueron separados por destilación del
etanol, dejando un aceite. Dos sólidos cristalinos precipi-
taron, además del éter de petróleo, en el aceite. Uno de es-
tos sólidos 1,4-dihidroxil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftale
15. no, el cual, en la recristalización, tomó la forma de plaqui-
tas incoloras con un punto de fusión de 183.5-184°C. El
otro precipitado era ac-1-hidroxil-3-metil-1,2,3,4-tetrahi-
dronaftaleno en forma de agujas incoloras con punto de fu-
sión de 116.2 - 116.7°C. El éter de petróleo restante fué
20. destilado para recobrar 3-metil-1-hidroxil tetraol y trans-
1-hidroxil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno adicionales,
los cuales, después de la recristalización tenían un punto
de fusión de 70.0 - 70.8°C.

EJEMPLO III

25. Cuando el proceso fué realizado según el Ejemplo
II, pero a temperatura de 125 - 150°C, el producto fué
el diol.

N O T A

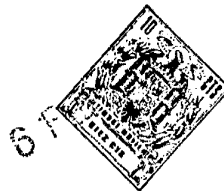
30. La Patente de Invención que se solicita en España,
por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación, de-



berá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES TETRAOLES", según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende la reacción del hidrógeno con un compuesto que tenga al menos un anillo terminal quinoide-1,4 fundido con el anillo aromático, en presencia de ciertas cantidades de cromito de cobre como catalizador y a temperaturas y presiones efectivas para reducir al menos un carbonilo quinoide a hidroxilo.
10. 2ª.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto del hidrógeno con un compuesto que tenga al menos un anillo terminal quinoide-1,4 fundido con un anillo aromático en presencia de ciertas cantidades de cromito de cobre como catalizador, a temperaturas de 125 a 200°C y a presión superior a la atmosférica.
15. 3ª.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, según la reivindicación 2ª, en el cual la temperatura está comprendida en la zona de 135 a 175°C.
20. 4ª.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto del hidrógeno con una solución de un compuesto que tenga al menos un anillo terminal quinoide-1,4 fundido con un anillo aromático en un disolvente que es inerte a los reaccionantes bajo las condiciones de la reacción, a temperaturas de 125 a 200°C con una presión del hidrógeno de al menos 35,153 kg/cm², en presencia de ciertas cantidades de cromito de cobre como catalizador.
25. 30.



- 5^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, según la reivindicación 4^a, en el cual dicho proceso se realiza en presencia de 5,0 - 21.5 gramos de cromito de cobre por mol de quinona.
5. 6^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, según la reivindicación 4^a, en el cual este proceso tiene lugar a temperaturas de 135 - 175°C, con presiones de hidrógeno de 210,921 a 351,535 kg/cm², y en presencia de 10 a 30 gramos de cromito de cobre por mol
10. de quinona.
- 7^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto de una solución de 2-metil-1, naftoquinona-4 en un disolvente inerte a los reaccionantes bajo las condiciones de la reacción, con hidrógeno a presión superior a la atmosférica,
15. a temperatura de 125 a 200°C, y en presencia de cantidades catalíticamente efectivas de cromito de cobre.
- 8^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, según la reivindicación 7^a, en el cual, la presión del hidrógeno es de al menos 35,153 kg/cm².
20. 9^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, según la reivindicación 7^a, en el cual, la presión del hidrógeno es del orden de 70,307 a 351,535 kg/cm².
- 10^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado según las reivindicaciones anteriores porque la preparación de glicoles se parte de quinonas-1,4, comprendiendo la reacción del hidrógeno con una quinona que tenga al menos un anillo quinona-p terminalmente fundido con un anillo aromático en presencia de
25. cantidades catalíticamente efectivas de cromito de cobre, a temperaturas predeterminadas efectivas para reducir dos carbonilos de quinona al correspondiente glicol, y con presiones de hidrógeno efectivas para facilitar la reducción
- 30.



de los dos carbonilos al correspondiente glicol.

- 11^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque para la preparación de monoalcoholes se parte de quinonas-1,4, comprendiendo la
5. reacción del hidrógeno con una quinona que tenga al menos un anillo quinona-p fundido terminalmente con un anillo aromático en presencia de cantidades catalíticamente efectivas de cromito de cobre, a temperaturas predeterminadas efectivas para reducir un carbonilo de quinona al correspondiente monoalcohol, y con presiones de hidrógenos efectivas para facilitar la reducción del carbonilo al correspondiente monoalcohol.
- 10.

- 12^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto de una solución de antroquinona-1,4 en un disolvente inerte a los reaccionantes bajo las condiciones de la reacción, con el hidrógeno a presiones superiores a la atmosférica, a temperaturas de 125 - 200°C, y la presencia de cantidades catalíticamente efectivas de cromito de cobre.
- 15.

- 13^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto de una solución de fenantroquinona-1,4 en un disolvente inerte a los reaccionantes bajo las condiciones de la reacción, con hidrógeno a presiones superiores a la atmosférica, temperaturas de 125 a 200°C, y en presencia de cantidades catalíticamente efectivas de cromito de cobre.
- 20.
- 25.

- 14^a.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto de una solución de naftoquinona-1,4 sustituida por al menos una mitad de hidrocarburo que tenga 1 - 3 átomos de carbono en un disolvente inerte a los reaccionantes bajo las condiciones de la reacción, con hidrógeno a presión
- 30.



superior a la atmosférica, a temperaturas de 125 a 200°C, y en presencia de cantidades catalíticamente efectivas de cromito de cobre.

5. 15ª.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque para la preparación de 2-metil-1,4-dihidroxil-1,2,3,4-tetrahidronaftoquinona comprende la reacción de 2-metil-1, naftoquinona-4, con hidrógeno a presión de 210,921 a 351,535 kg/cm², en presencia de, al menos, 5 gramos de cromito de cobre por mol de naftoquinona por mol de 2-metil-1, naftoquinona 4, y a temperaturas de 125 a 175°C.

10. 16ª.- Procedimiento para la producción de alcoholes tetraoles, caracterizado porque comprende el contacto de 2-metil-1, naftoquinona-4 con hidrógeno a presión de 210,921 a 351,535 kg/cm², en presencia del al menos, unos 5 gramos de cromito de cobre por mol de 2-metil-1, naftoquinona-4 y a temperaturas de 50 a 200°C para formar un monodihidroxilmetil tetraol.

15. 17ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES TETRAOLES".

20. Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 de Febrero de 1.965

MARATHON OIL COMPANY

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERO,
P. P.