

345282



PATENTE DE INVENCIÓN

O. Z. 24 226/350/441.

345282

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE  
ALQUENONAS".

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen-Rhein,  
República Federal Alemana.

La presente invención se refiere  
a un nuevo procedimiento para la obtención de al  
quenonas.

Es conocida la obtención de buta  
5. no1-1-ona-3- por medio de la reacción de acetona



345282

21

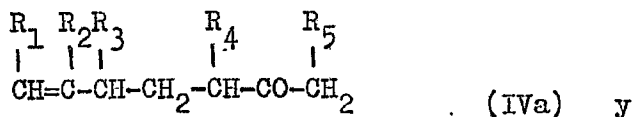
5. con formaldehído. También es de conocimiento general el hecho de que al adicionar isobutileno a formaldehído, se forma el 2-metil-buten-1-ol-4. Otro método igualmente conocido es el de producir la 2-metilheptanol-2-ona-6, a partir de 3-metilbuten-1-ol-3 y acetona, por reacción de estos últimos compuestos a temperaturas relativamente elevadas en presencia de peróxidos como catalizadores.

10. Según el método de Carrol, igualmente digno de mención, se forma por ejemplo, la 2-metilhepten-6-ona al hacer reaccionar el 3-metilbuten-1-ol-3 con acet-acetatos a temperaturas comprendidas entre 150 y 250°C en presencia de catalizadores alcalinos.

15. La presente invención tiene por objeto la producción de alquenonas a partir de materiales de partida baratos según un procedimiento fácil de llevar a la práctica y que no exige el empleo de catalizadores. Otro objeto de la presente invención lo constituye la producción de alquenonas no sólo en discontinuo, sino también en operación continua. El objeto principal del

20. presente invento es el de ampliar la técnica con un procedimiento para la producción de alquenonas en una sola etapa partiendo de una cetona, de formaldehído y de una olefina.

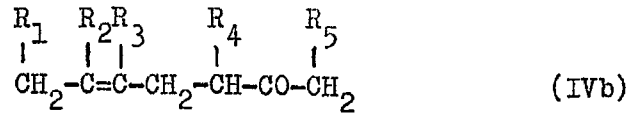
25. Encontróse, pues, que se obtienen alquenonas de las siguientes fórmulas generales IVA y IVb



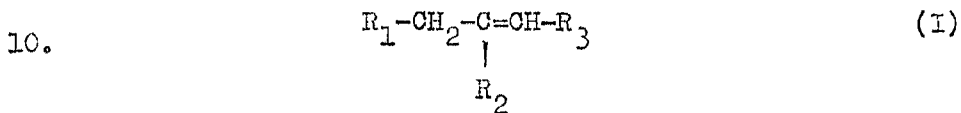
30.



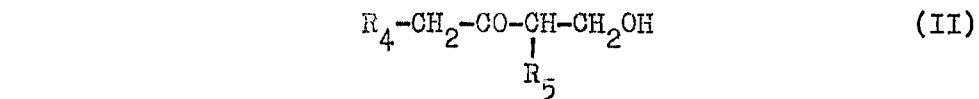
345282



5. en cuyas fórmulas los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, si se hace reaccionar, a temperaturas comprendidas entre 100 y 400°C, una olefina de la siguiente fórmula I



a) con una hidroxiketona de la fórmula general II



15.

ó

b) con una acetona de fórmula general III



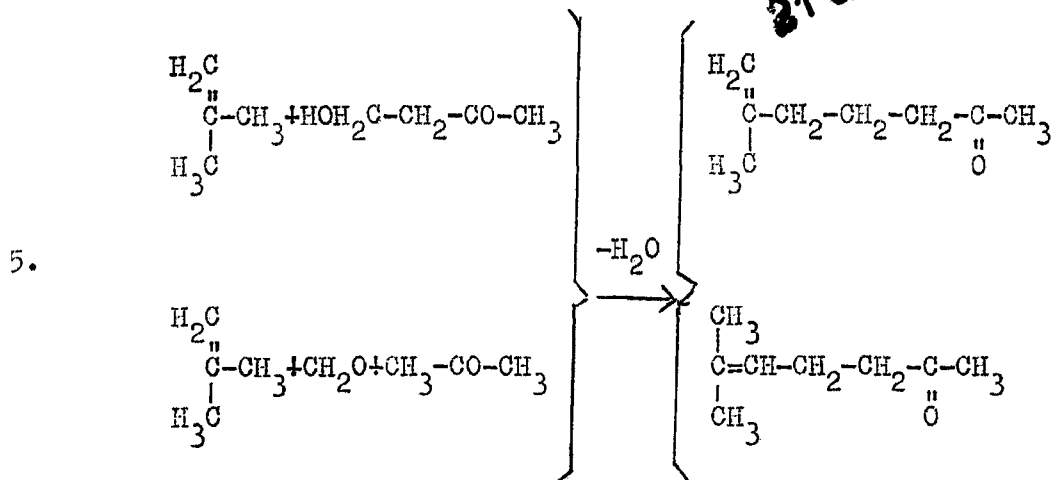
20. conjuntamente con formaldehído o con un compuesto que desprende formaldehído a las temperaturas indicadas, de entre 100 y 400°C.

25. Cuando se hace reaccionar isobutileno con butanol-4-ona-2 según el método a), o con formaldehído y acetona, siguiendo el método indicado bajo b), se obtienen metilheptenonas, cuya formación tiene lugar según las siguientes ecuaciones:

345282



21 SEP 1944



10: La relación en la que se obtienen los dos isómeros de la metilheptenona, depende de las condiciones de la reacción; es decir: operando a temperaturas relativamente elevadas, se forman cantidades comparativamente mayores del compuesto de hepteno-2, mientras que bajo condiciones normales, el isómero-1 es el que se forma en cantidades predominantes.

15:

Entre las olefinas I apropiadas para el procedimiento objeto de la presente invención, figuran especialmente aquellas cuya molécula contiene entre 3 y 12 átomos de carbono. Como substituyentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, entran en consideración, en primer lugar, los grupos metilo. Son, por ejemplo, indicadas entre otras, las siguientes olefinas: propileno, buteno-2, hexenos, octenos y, sobre todo, isobutileno y 2-metilbuteno-2.

20:

25: No existe inconveniente en producir la olefina I, en el transcurso mismo de la reacción conforme a la presente invención, por deshidratación de los alcoholes correspondientes. Si el alcohol desprende el agua, por efectos del calor, bajo las condiciones de la reacción, como suele ocurrir con la mayoría de los al-

30:

345282



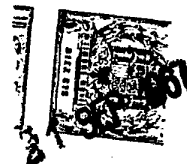
5. coholes terciarios, se puede prescindir del empleo de un catalizador de deshidratación. En muchos casos, resulta, sin embargo, ventajoso utilizar algún catalizador deshidratante usual, por ejemplo: óxido de aluminio, gel de sílice, ácidos de Lewis, ácidos minerales o los fosfatos de metales del Segundo Grupo del Sistema Periódico. Entre los alcoholes así deshidratables, figuran por ejemplo: el propanol-2, los butanoles, hexanoles y especialmente, los alcoholes terciarios, por ejemplo el terc.-butanol.

10. Entre las B-hidroxicetonas de la fórmula general II, se da preferencia a aquellas cuya molécula contiene de 4 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplos pentanol-1-ona-3, pentanol-4-ona-2, hexanol-4-ona-2 y, sobre todo, butanol-4-ona-2.

15. En caso de proceder según el método indicado bajo b), o se puede emplear formaldehído como material de partida, o partir de un compuesto que desprende formaldehído, por ejemplo el hidrato, los acetales, los oligómeros y los polímeros del formaldehído. El formaldehído se emplea preferentemente en forma de soluciones acuosas. Entre los derivados del formaldehído apropiados., capaces de desprender formaldehído bajo las condiciones de la reacción, son dignos de mención, por ejemplo; el paraformaldehído, el hidrato de paraformaldehído y poliformaldehídos cuyos grupos hidroxilo terminales no están eterificados ni esterificados. Los oligómeros y polímeros del formaldehído vienen representados por la siguiente fórmula:



345282

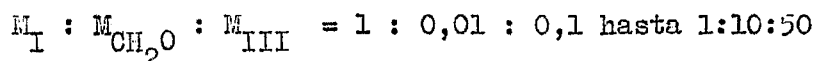


5. en cuya fórmula  $n$  puede adoptar un valor de entre 3 y 100, preferentemente entre 3 y 20. Puede tratarse de compuestos cíclicos (en cuyo caso  $n$  significa preferentemente, 3 ó 4) o de cadena abierta, entrando entonces en cuenta como grupos terminales, por ejemplo, los grupos hidroxilo.

10. Entre las cetonas III, son preferidas aquellas en cuya molécula existen entre 3 y 12 átomos de carbono y que tienen igualmente grupos metilo como substituyentes  $R_4$  y  $R_5$ . La acetona, la butanona y la dietilcetona son cetonas particularmente apropiadas para el procedimiento objeto de la presente invención.

15. La olefina I y la B-hidroxicetona II suelen emplearse en una relación molar de entre 1:0,1 y 1:10, preferentemente entre 1:0,2 y 1:5.

20. En el caso de proceder según el método b), en el que se parte de la olefina I, la cetona III y de formaldehído o bien de un compuesto que desprende formaldehído, las relaciones molares pueden representarse por la siguiente ecuación:



preferentemente  $1 : 0,1 : 0,5$  hasta  $1:1:5$ .

25. Sin embargo, no es crítica la relación molar de la cetona III a la olefina I, siendo en efecto indiferente para el buen éxito del procedimiento que dichos compuestos reaccionantes se empleen en cantidades equimolares o no equimolares. Es decir: no existe inconveniente en utilizar uno de los reactivos

30. en un exceso sobre los demás, aunque por regla general,



345282

21 SEP 1951

los mejores resultados se consiguen en el caso de no exceder las cantidades de los reactivos sensiblemente la cantidad estequiométrica del formaldehído.

5. La reacción se lleva a efecto a temperaturas relativamente elevadas, generalmente a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100 y 400°C, en la mayoría de los casos, entre 200 y 350°C, y especialmente entre 200 y 280°C. Aunque no existe inconveniente en operar a presión normal, se realiza la reacción de preferencia a presión elevada, por ejemplo bajo la presión de vapor que tienen los reactivos a la temperatura de reacción deseada, es decir, presiones de hasta 1000 atmósferas. Por regla general, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a presiones de entre 50 y 500 atmósferas.

10. En el caso de trabajar en continuo, el tiempo de residencia va determinado por la temperatura de reacción elegida, la presión y la relación molar de los compuestos reaccionantes. Se opera preferentemente con tiempos de residencia de entre aproximadamente 10 minutos y 16 horas.

15. La reacción puede tener lugar en ausencia de disolventes, aunque es preferible utilizar algún disolvente o diluyente inerte, por ejemplo un hidrocarburo alifático saturado o un hidrocarburo aromático, un alcohol, un éter o también agua. Como disolvente o diluyente, son apropiados, por ejemplo: el hexano, octano, benceno, tolueno, el éter dietílico, el tetrahidrofurano, dioxano, metanol, propanol y mezclas de dichos líquidos o también los mismos compuestos
- 20.
- 25.
- 30.

345282

21 SEP 1954



reaccionantes. Los disolventes o diluyentes se emplean preferentemente en una cantidad de 0,1 hasta 10 veces mayor que el peso de la totalidad de los compuestos reaccionantes.

5. En caso de utilizar agua como disolvente, conviene realizar la reacción preferentemente a valores pH de entre 5 y 8. Como de costumbre, el valor pH puede mantenerse constante en el transcurso de la reacción entera, por medio del empleo de compuestos-tampón adecuados.

10. Si en el caso de proceder según el método b), no se parte de formaldehído libre o del hidrato de formaldehído, sino de sus derivados polímeros u oligómeros, resulta en muchos casos ventajoso acelerar la despolimerización, que suele tener lugar con bastante lentitud, por medio de pequeñas cantidades de catalizadores de despolimerización. Entre los catalizadores apropiados para este efecto, figuran, por ejemplo los hidrocarburos alifáticos, tales como cloruro de metilo, cloroformo o tetracloruro de carbono, los cuales se emplean en cantidades comprendidas entre aproximadamente el 5 y 50 por 100 en peso, respecto a la cantidad de oligómeros o bien polímeros del formaldehído.

15. El procedimiento objeto de la presente invención puede llevarse a cabo en discontinuo o en continuo, sometiendo luego las mezclas de reacción obtenidas siempre a procesos usuales de separación por vía física o química. Por regla general, se recurre para este efecto a la destilación.

20. Las alquenonas obtenibles según el proce-

345282



21 SEP 1961

5. dimiento de la presente invención son productos intermedios valiosos para síntesis orgánicas, en primer lugar para la producción de perfumes y vitaminas. Las metil-heptenonas son, por ejemplo, compuestos de partida para la síntesis de la pseudonona y la vitamina A.

10. El procedimiento de la presente invención se explica más en detalle en los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes indicados son unidades en peso, salvo indicación contraria. La relación entre las partes por volumen y las partes indicadas es la misma que entre el litro y el kilogramo.

Ejemplo 1:

15. En una autoclave llena con cuerpos de relleno tipo  $V_2A$ , de 2 litros de volumen útil, se alimenta continuamente, a  $280^{\circ}C$  y 200 atms.rel., cada hora una mezcla de 600 partes de butanol-4-ona-2 (producto técnico cuyo grado de pureza asciende al 70 %) y 600 partes de isobutileno. La mezcla de reacción que se obtiene en el transcurso de cada vez una hora, se somete a un proceso de destilación, obteniendo entonces

20. el siguiente promedio de fracciones:

400 partes de isobutileno no convertido  
200 partes de productos de craqueo muy volátiles (acetona y agua)

25. 250 partes de una mezcla de metilheptenonas del punto de ebullición  $P.E._{100} = 100 - 105^{\circ}C$ , integrada principalmente por 2-metilhepten-1-ona-6

135 partes de productos de punto de ebullición más elevado ( $P.E._{91} = 100 - 150^{\circ}C$ )

30. 200 partes de residuos.

345282



Ejemplo 2 :

- Una mezcla de 200 partes de butanol-4-ona-2 (técnica, pureza: 70 %) y 250 partes de isobutileno se calienta en una autoclave, durante 2 horas a 270°C.
5. A continuación, se enfría el contenido del reactor rápidamente para luego someterlo a un proceso de destilación, del cual, después de evaporado el isobutileno sin convertir, se obtienen 222 partes de un residuo, el cual, al someterlo a una destilación fraccionada, proporciona
10. 107 partes de 2-metil-hepten-1-ona-6.

Ejemplo 3 :

- Una mezcla de 118 partes de acetona, 118 partes de isobutileno y 100 partes de una disolución acuosa al 40 % de formaldehído se calienta en una autoclave, durante 3 horas a 250°C. El contenido del reactor se enfría luego rápidamente y se somete a continuación a una destilación, de la que se obtienen las siguientes fracciones:
- 15.

- 86 partes de isobutileno
20. 100 partes de acetona
- 20 partes de 2-metilhepten-1-ona-6
- 10 partes de una fracción que hierve entre 80°C y 100°C (15 Torr)
- 30 partes de residuo.

25. Ejemplo 4 :

- En una autoclave provista de un rebosadero (volumen útil: 2,5 partes por volumen) se alimenta a 280°C y 200 atms.rel., cada hora una mezcla de 685 partes de acetona, 290 partes de isobutileno y 183 partes
30. de una disolución acuosa al 37 % de formaldehído. La mez

345282



5. ola de reacción obtenida en el transcurso de 12 horas, se somete a una destilación de la que se recuperan 5600 partes de isobutileno y 7500 partes de acetona. De la mezcla restante se separa a continuación, la fase acuosa, para destilar luego la fase orgánica bajo presión reducida, Se obtienen 2600 partes de un destilado cuyo punto de ebullición P.E.<sub>100</sub> está comprendido entre 60 y 110°C, y que contiene un 75 % de 2-metilhepten-1-ona-6 y 2-metilhepten-2-ona-6 así como 300 partes de residuo.
- 10.

Ejemplo 5 :

- Una mezcla de 200 partes de acetona, 50 partes de trioxano y 177 partes de isobutileno se calienta en una autoclave con mecanismo de agitación, durante 1 hora a 290°C. Después de enfriar el contenido de la autoclave rápidamente, se lo somete a una destilación, de la que se obtienen las siguientes fracciones:
15. 130 partes de isobutileno  
84 partes de acetona  
30 partes de una mezcla de agua y trioxano  
86 partes de 2-metilhepten-1-ona-6 del P.E.<sub>20</sub> = 69 - 70°C  
36 partes de una mezcla de P.E.<sub>0,2</sub> = 80 - 120°C  
56 partes de residuo.
- 20.

25. Ejemplo 6 :

- Una mezcla de 200 partes de acetona, 50 partes de una mezcla de hidrato de formaldehído - polímero del P.E.<sub>20</sub> = 60 - 90°C y 177 partes de isobutileno se calienta en una autoclave con agitador, durante una hora a 280°C. Después de enfriar el contenido de la
- 30.

345282

SEP 21 1957



autoclave rápidamente, se lo somete a un proceso de destilación, del cual se obtienen, además de isobutileno no convertido y acetona, 84 partes de 2-metilhepten-1-ona-6 y 17 partes de residuo.

5. Ejemplo 7 :

Una mezcla de 200 partes de acetona, 50 partes de una mezcla de hidrato de formaldehído -polímero del P.E.<sub>20</sub> = 90 - 130°C y 177 partes de isobutileno se calienta en una autoclave, durante 1 hora a 285°C.

10. A continuación, se enfría el contenido de la autoclave para luego someterlo a una destilación, de la que se obtienen, además de materiales de partida sin convertir, 77 partes de 2-metilhepten-1-ona-6 y 17 partes de residuo.

15. Ejemplo 8 :

En una autoclave (capacidad: 1 parte por volumen) se alimenta, a 300°C y 300 atms.rel., cada hora una mezcla de 360 partes de acetona, 45 partes de una disolución acuosa de formaldehído al 37 % y 330 partes de 2-metilbuteno-2: La disolución de reacción obtenida se somete a una destilación con el objeto de separarla en sus componentes. A partir del producto de reacción descargado cada hora del reactor, se obtienen 50 partes de 2,3-dimetilhepten-1-ona-6, cuyo punto de ebullición, a 100 mm Hg, asciende a 115°C.

25.

Ejemplo 9 :

Se procede según lo descrito en el ejemplo 8, con la diferencia de que en lugar de 330 partes de 2-metil-buteno-2, se emplean 300 partes de propileno.

30.

Al separar el producto de reacción descargado cada hora,



345282

en sus componentes, se obtienen 60 partes de hepten-1-ona-6, cuyo punto de ebullición, a 100 mm Hg, está comprendido entre 78 y 82°C.

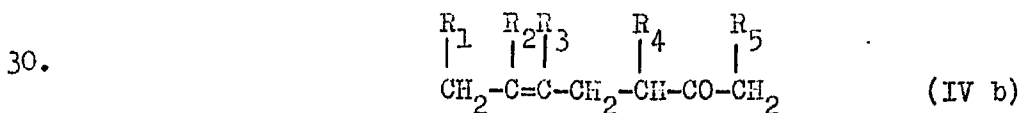
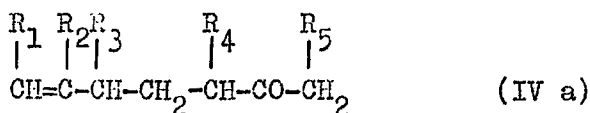
Ejemplo 10 :

5. En una autoclave (1 parte por volumen de cábida) se alimenta cada hora, a 300°C y 250 atms.rel., una mezcla de 250 partes de metiletilcetona, 35 partes de una disolución acuosa de formaldehído al 37 % y 250 partes de isobutileno. La disolución de reacción obtenida se separa, mediante destilación, en sus componentes. Del producto de reacción descargado cada hora de la autoclave, se obtienen 50 partes de 2-metilocten-1-ona-6, cuyo punto de ebullición, a 100 mm Hg, asciende a 123°C.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALQUENONAS"; caracterizándose por lo siguiente:

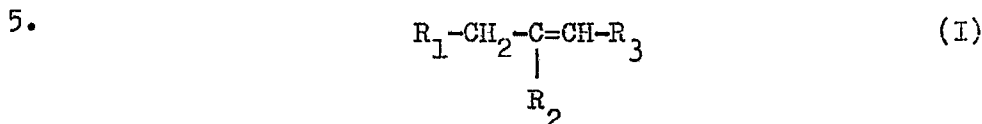
25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de alquenonas de las fórmulas generales (IVa) y (IVb)



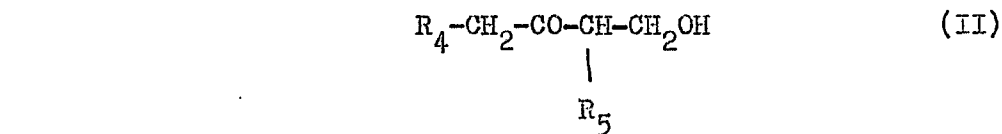


345282 21 SEP 1967

en las que los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, caracterizado porque una olefina de la siguiente fórmula I



se hace reaccionar, a una temperatura comprendida entre 100 y 400°C, con una hidroxicetona de la fórmula general II



15. 6 con una cetona de la fórmula general III



20. conjuntamente con formaldehído o un compuesto que desprende formaldehído a temperaturas de entre 100 y 400°C.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los substituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  en los compuestos de partida I, II y III significan hidrógeno o grupos metilo.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se opera a temperaturas comprendidas entre 200 y 350°C.

30. 4ª.- "Procedimiento para la obtención de alquenonas", tal y como queda sustancialmente descrito

345282



en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

21 SEP 1967

Madrid.

5.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEI  
Firmador: F. Hernández Ruiz

A large, stylized signature or scribble, possibly reading 'GOMEZ ACEBO Y MODEI', written in dark ink over the company name.