

4 1 2 0 4 7



4 1 2 0 4 7

P.- 53.585

2480 S/RAP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C07D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen,  
Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIHIDRO  
CUMARINA O UNA ALCOHIL-DIHIDROCUMARINA"

(Clase Internacional C07d)

7.4.73

- 1 -

412047



Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dihidroumarina y sus derivados de alcohol, que son útiles en la industria de perfume ría.

5            Estos compuestos pueden prepararse por ciclización y deshidrogenación simultáneas de los ésteres de alcohol inferior de ácido 2-oxo-ciclohexano-propiónico y de derivados alcoholados de dichos ésteres.

10            No obstante, este procedimiento tiene la desventaja de que los ésteres de partida son compuestos caros, y la preparación es compleja. Otra desventaja es que el tratamiento de la mezcla de reacción resultante implica la extracción, con el producto principal, del alcohol formado a partir del grupo éster. Aunque  
15            el cetoácido preparado fácilmente puede usarse para la operación simultánea de ciclización y deshidrogenación, la eficiencia de la conversión es tan baja que no resulta práctica.

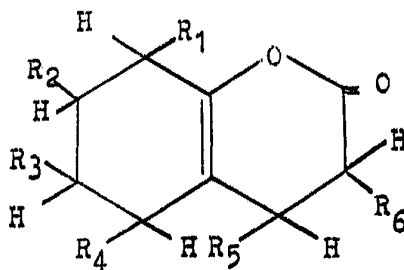
20            La invención se basa en el descubrimiento de que para la preparación de dihidroumarina y sus derivados sustituidos por alcohol, puede usarse como material de partida hexahidroumarina, es decir la lactona de la forma enol del ácido 2-oxo-ciclohexano-propiónico, o un derivado sustituido por alcohol de la  
25            misma.

412047



La invención proporciona un procedimiento para la preparación de dihidrocoumarina o una alcohol-di hidrocoumarina, que comprende poner en contacto una lactona de la fórmula general

5



10

15 en la que los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , y  $R_6$  pueden ser hidrógeno o un grupo alcohol inferior, y pueden ser iguales o diferentes, siempre que el número total de átomos de carbono de los sustituyentes no sea superior a 10, con un catalizador de deshidrogenación bajo condiciones de deshidrogenación, y recuperar dihidrocoumarina o una alcohol-dihidrocoumarina de la mezcla de reacción resultante. El material de partida del procedimiento según la invención puede prepararse de manera conocida, convirtiendo el correspondiente

20

25 cetoácido en cuestión en la lactona correspondiente.

412047



La reacción de deshidrogenación según la invención es particularmente sorprendente, ya que hasta ahora no se consideraba posible que la hexahidrocumarina fuera deshidrogenada a dihidrocumarina poniendo en contacto la hexahidrocumarina con un catalizador de deshidrogenación a temperatura elevada.

El procedimiento según la invención puede realizarse eficientemente en fase gaseosa. Una reacción en fase líquida es menos atractiva a causa de una menor eficiencia de reacción.

En el procedimiento según la invención, la lactona de partida es puesta en contacto, preferiblemente, con el catalizador en presencia de hidrógeno, con lo que la actividad del catalizador es mantenida durante un período prolongado de tiempo. Preferiblemente se usan de 1 a 15 moles de hidrógeno por mol del compuesto de partida.

La temperatura de reacción en el procedimiento según la invención puede variar entre límites amplios, por ej. entre 150° y 400°C. Dentro del intervalo de temperaturas de 175° a 325°C se consigue una eficiencia particularmente favorable. La presión de reacción no es crítica, pero generalmente la reacción es efectuada a presión atmosférica.

En el procedimiento según la invención pue-

412041



de emplearse cualquier catalizador de deshidrogenación, por ejemplo un metal del grupo 8<sup>o</sup> o el primer grupo se cundario del Sistema Periódico de los Elementos según Mendeleev, o un compuesto de este metal. Son particu-  
5 larmente adecuados los metales paladio, platino y níquel, o un compuesto de los mismos. Los catalizadores son en general catalizadores soportados, depositados por ejemplo sobre un soporte de gel de sílice, óxido de aluminio y/u óxido de magnesio. El óxido de alumi-  
10 nio es un soporte particularmente adecuado.

Para producción en gran escala, la lactona de partida puede ser diluída en estado gaseoso con un gas inerte, por ej. nitrógeno o dióxido de carbono, y la mezcla gaseosa, posiblemente en presencia de hidró-  
15 geno, es puesta en contacto con el catalizador en un lecho fijo o en un lecho fluidizado.

El contacto de la mezcla de reacción con el catalizador puede mantenerse hasta que se ha alcanza-  
do la conversión completa de la lactona. Sin embargo,  
20 preferiblemente se usa un tiempo de contacto más corto del necesario para obtener la conversión completa, ya que con ello se consigue una eficiencia superior, aun que la conversión decrece con el tiempo de reacción. La lactona de partida no convertida puede separarse fá-  
25 cilmente por destilación fraccionada del producto de

412047



reacción condensada, y si se desea puede ser recirculada. Los subproductos de la reacción, por ej. el orto-etilfenol o la cumarina (si se usa hexahidrocumarina como material de partida) pueden recuperarse también en esta destilación fraccionada.

La dihidrocumarina o la dihidrocumarina alcoholada producida que se ha obtenido según la invención puede ser deshidrogenada, si se desea, de modo conocido, a cumarina o cumarina alcoholada, compuestos que también son de importancia para la industria de la perfumería.

Se dan los ejemplos siguientes de la invención:

Ejemplo I

Una mezcla gaseosa de hexahidrocumarina, hidrógeno y nitrógeno en una proporción de 6,47 moles de hidrógeno y 25,87 moles de nitrógeno por mol de hexahidrocumarina, se hizo pasar hacia abajo durante 501 horas, y a presión atmosférica, a través de un reactor tubular vertical de un diámetro de 18 milímetros y una longitud de 400 milímetros, a temperatura elevada; el reactor tubular citado estaba provisto de una cámara de calentamiento, y contenía un lecho de catalizador de 50 mililitros entre dos zonas de 30 milímetros de material cerámico inerte. La mezcla gaseosa citada

412047



se obtuvo por evaporación de hexahidrocumarina líquida, y mezcla del vapor con hidrógeno y nitrógeno. La velocidad espacial durante la reacción era de 0,14 gramos de hexahidrocumarina por mililitro de catalizador por hora. El catalizador usado era platino sobre soporte de tabletas de óxido de aluminio gamma, de 3,2 mm. de diámetro, para dar 0,3% en peso de platino basado en el material catalizador total, a una densidad aparente de 1 gramo por mililitro.

10 La mezcla gaseosa de reacción resultante se hizo pasar a través de un recipiente colector enfriado a  $-20^{\circ}\text{C}$  con dióxido de carbono y acetona. Después de una sucesión de períodos de 22, 143, 213, 310 y 500 horas, se midieron la cantidad de hexahidrocumarina que había pasado y la cantidad de producto de reacción obtenido, durante un período de 1 hora cada vez, a temperatura sustancialmente constante del catalizador. La cantidad de hexahidrocumarina que había pasado fue medida determinando la pérdida de peso de hexahidrocumarina líquida. La cantidad de producto de reacción obtenido fue medida desviando la recogida del recipiente colector a un pequeño recipiente colector vacío, enfriado también a  $-20^{\circ}\text{C}$ , y determinando su aumento de peso. El producto de reacción que condensó durante las medidas fue analizado por un método de cromatografía

412047



de gases, y los resultados se exponen en la Tabla 1.  
 La expresión "eficiencia" usada en la Memoria es la  
 cantidad formada comparada con la cantidad teórica que  
 puede formarse a partir de la hexahidrocumarina conver-  
 5 tida.

Tabla 1

	período en horas	22	143	213	310	500
	temperatura del catalizador en °C	277-281	278-283	279-285	279-285	284-290
10	Conversión de hexa- hidrocumarina, %	91	81	81	77	76
	Eficiencia en 3,4- -dihidrocumarina, en %	62	68	68	70	66
	Eficiencia en cu- marina, en %	3	3	4	4	6
15	Eficiencia en 2- -etilfenol, en %	15	12	11	10	11

Ejemplo II

20 De la manera del Ejemplo I, una mezcla gaseo-  
 sa que contenía hexahidrocumarina, con una proporción  
 de 3,13 moles de hidrógeno y 12,52 moles de nitrógeno  
 por mol de hexahidrocumarina, se hizo pasar a través  
 del reactor tubular durante 48 horas, a una velocidad  
 25 espacial de 0,22 gramos de hexahidrocumarina por mili

412047



litro de catalizador por hora. El catalizador usado era paladio soportado sobre tabletas de óxido de aluminio gamma de 3,4 mm. de diámetro, para dar 0,5% en peso de paladio, basado en el material catalizador total, a una densidad aparente de 1 gramo por mililitro. Al cabo de períodos de 23 y 47 horas, se efectuaron medidas a una temperatura del catalizador de 200°C, de manera igual a la descrita en el Ejemplo I. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

10

Tabla 2

	período en horas	23	47
	conversión de hexahidrocumarina, en %	99	95
	eficiencia en 3,4-dihidrocumarina, %	62	66
15	eficiencia en cumarina, en %	0,5	0,5
	eficiencia en 2-etilfenol, en %	1	1

Ejemplo III

20

Empleando el procedimiento del Ejemplo I, una mezcla gaseosa que contenía hexahidrocumarina, con una proporción de 16,1 moles de nitrógeno por mol de hexahidrocumarina, se hizo pasar a través del reactor tubular durante 48 horas. La velocidad espacial y el catalizador fueron idénticos a los del Ejemplo II.

25

7.4.73

412047



Al cabo de períodos de 4 y 47 horas, se hicieron medidas de la manera descrita en el Ejemplo I. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3

5	temperatura del catalizador en °C	200-202	200-203
	período en horas	4	47
	conversión de hexahidrocumarina, %	99	60
	eficiencia en dihidrocumarina, %	68	67

10

Ejemplo IV

De la manera del Ejemplo I, una mezcla gaseosa de 6-metil-hexahidrocumarina, hidrógeno y nitrógeno, que contenía 6,5 moles de hidrógeno y 25,8 moles de nitrógeno por mol de 6-metil-hexahidrocumarina, se hizo pasar a través del reactor tubular durante 23 horas. El catalizador era idéntico al del Ejemplo I. La velocidad espacial era de 0,13 gramos por mililitro de catalizador por hora. Al cabo de períodos de 4 y 22 horas se hicieron medidas como las descritas en el Ejemplo I.

20

Los resultados se exponen en la Tabla 4.

25

412047



Tabla 4

	período en horas	4	22
	temperatura del catalizador en °C	276-280	276-280
5	conversión en %	95	92
	eficiencia en 6-metil-3,4-dihidrocumarina, %	76	75
	eficiencia en 2-etil-4-metil-fenol, en %	aprox. 10	aprox. 10

10

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 26 de Febrero de 1972, bajo el Nº 72.02539, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un procedimiento para la preparación de

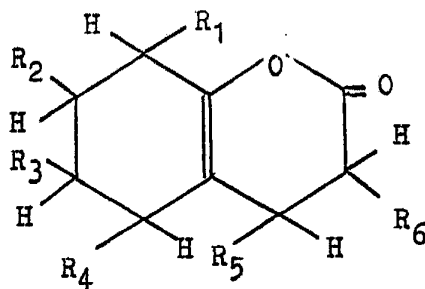
7.4.73

412047



dihidroocumarina o una alcohol-dihidroocumarina, que com  
prende poner en contacto una lactona de la fórmula ge  
neral

5



10

en la que los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$   
pueden ser hidrógeno o un grupo alcohol inferior, y  
15 pueden ser iguales o diferentes siempre que el número  
total de átomos de carbono de los sustituyentes no  
sea superior a 10, con un catalizador de deshidrogena  
ción bajo condiciones de deshidrogenación, y recupe  
rar dihidroocumarina o una alcohol-dihidroocumarina de  
20 la mezcla de reacción resultante.

2ª.- Un procedimiento según la reivindica  
ción 1ª, en el que la temperatura de contacto está en  
el intervalo de 150° a 400°C.

3ª.- Un procedimiento según la reivindica  
25 ción 1ª o la reivindicación 2ª, en el que dicha lacto

7.4.73

- 12 -

412047



na es puesta en contacto con dicho catalizador en presencia de hidrógeno.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que se usan de 1 a 15 moles de hidrógeno por mol de lactona.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicho catalizador contiene platino o paladio o níquel, o un compuesto del mismo.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicho catalizador está situado sobre un soporte de óxido de aluminio.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que dicha lactona está en estado gaseoso y es diluída con un gas inerte durante el contacto con dicho catalizador.

8ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIHIDROCUMARINA O UNA ALCOHIL-DIHIDROCUMARINA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

25

7.4.73

- 13 -



412047

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

Madrid, 12 MAR. 1973

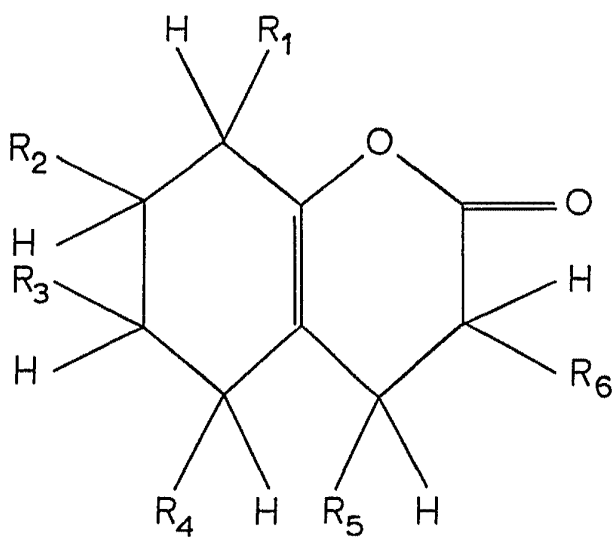
P.A.

Alberto de Eizaburu  
Per Poder

MAL/7.4.73

- 14 -

412047



*[Handwritten signature or text]*