



P-54.657

2521 S/RAP

416049

F.C-19-6-75

Int. Cl.: C07D/A01H

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUMARINA
Y SUS DERIVADOS ALCOHILADOS"

(Clase Internacional C07d)

10.8.73

- 1 -

416049



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una cumarina o una alcohol-cumarina del tipo que comprende deshidrogenar una dihidro-cumarina correspondiente a temperatura elevada por medio
5 de un catalizador de deshidrogenación metálico, y recuperar la cumarina a partir de la mezcla de reacción resultante.

Tales compuestos tienen importancia particular en la industria de los perfumes, y su preparación
10 puede llevarse a cabo de manera conocida en fase gaseosa a una temperatura comprendida en el margen de 350 a 550°C. El rendimiento en la deshidrogenación de la dihidrocumarina alcanzado en estas condiciones es sólo moderado, por ejemplo, de 50%, y la vida del catalizador es corta. La
15 dihidrocumarina se puede deshidrogenar también a temperaturas más bajas, por ejemplo, por calentamiento de una mezcla de dihidrocumarina líquida y una gran proporción (más de 40% en peso) de paladio durante aproximadamente 8 horas a temperatura comprendida entre 220 y 230°C. Con
20 este procedimiento, el rendimiento es sólo del 40%, y los costes de catalizador son elevados.

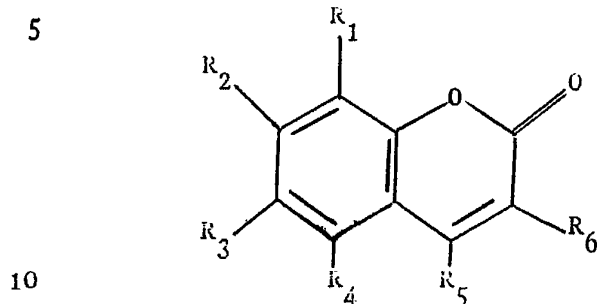
La presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de cumarina o cumarina alcoholada, que da como resultado un rendimiento considerablemente mayor y con costes sustancialmente menores de
25

416049



catalizador.

La invención proporciona un procedimiento para la preparación de un compuesto representado por la fórmula general



en la cual cada uno de los sustituyentes R_1 a R_6 representan hidrógeno o un grupo alcohilo de C_1-C_5 y el número total de átomos de carbono en los sustituyentes no es mayor de 10, que comprende deshidrogenar la dihidrocoumarina correspondiente a temperatura elevada en presencia de un catalizador de deshidrogenación metálico, en el cual dicha deshidrogenación se efectúa en fase líquida a una temperatura de reacción comprendida entre 200 y 350°C, y dicho catalizador de deshidrogenación metálico está presente en una proporción comprendida entre 0,001 % y 1% en peso calculado como metal, basado en el peso del material de partida.

15

20

Pueden utilizarse diversos catalizadores de deshidrogenación, por ejemplo paladio, platino y rodio,

25

416049



soportados preferiblemente sobre un soporte, por ejemplo, alúmina, carbono, magnesia o sílice. Generalmente, el contenido de metal de tales catalizadores soportados está comprendido entre 0,5% y 20% en peso basado en el material total del catalizador. La cantidad de catalizador utilizada en el procedimiento de acuerdo con la invención está comprendida preferiblemente entre 0,01% y 0,3% en peso de metal basado en el material de partida. La temperatura puede variar también dentro de los límites antes indicados, y está comprendida preferiblemente entre 240° y 300°C para lograr valores óptimos de velocidad de reacción, conversión y rendimiento. No siendo crítica la presión, se prefiere trabajar a la presión atmosférica.

15 Para garantizar la descarga adecuada del hidrógeno formado en la deshidrogenación, puede hacerse pasar a través de la mezcla de reacción.

 En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere hacer pasar oxígeno, o un gas que contenga oxígeno, a través de la mezcla de reacción, para aumentar la conversión del material de partida.

20 La mezcla de reacción obtenida en el procedimiento de acuerdo con la invención se puede tratar de diversas maneras. Por ejemplo, el material catalítico se puede precipitar y descargarse el líquido de reacción,

416049



o bien el material catalítico puede separarse por filtra-
ción o por centrifugación. El material catalítico recupe-
rado puede volver a utilizarse varias veces. Por destila-
ción del líquido, se puede separar el producto de reac-
5 ción deshidrogenado del material no convertido, el cual
puede volver a utilizarse después.

Se dan los siguientes Ejemplos de la in-
vención:

10 Ejemplo I

20 g de 3,4-dihidroocumarina y 100 mg de
un material catalítico constituido por 5% en peso de pa-
ladio soportado sobre carbono se introdujeron en un ma-
traz de 100 ml provisto de agitador, tubo de entrada de
15 gas y refrigerante de reflujo.

La mezcla de reacción se calentó, con agi-
tación simultánea, a la temperatura de ebullición de
265° a 275°C durante 4 horas, haciéndose pasar aire a
su través a un caudal de 5 litros/hora, y manteniéndose
20 el líquido en la camisa del refrigerante de reflujo a
80°C.

Se expulsaron a través del refrigerante
0,5 g de etilbenceno y 0,4 g de agua, y la mezcla de
reacción se filtró subsiguientemente. El filtrado se
25 disolvió en acetona, y se analizó por cromatografía de

416049



de gases. La masa de catalizador separada por filtración volvió a utilizarse en una operación de deshidrogenación que se llevó a cabo con una segunda porción de 20 g de 3,4-dihidrocumarina. Una tercera y una cuarta porción de 20 g de 3,4-dihidrocumarina se trataron de la misma manera, analizándose por cromatografía de gases los filtrados obtenidos. Además de 0,4 g de etilbenceno, cada filtrado estaba constituido principalmente por cumarina y 3,4-dihidrocumarina. La conversión y los rendimientos fueron los siguientes:

	Porción Núm.	Conversión	Rendimiento
	1	70 %	90 %
	2	60 %	91 %
	3	57 %	93 %
15	4	51 %	94 %

Ejemplo II

Se repitió el Ejemplo I, excepto que no se hizo pasar aire a través de la mezcla de reacción. La conversión y el rendimiento fueron como sigue:

	Porción Núm.	Conversión	Rendimiento
	1	40 %	92 %
	2	38 %	92 %
	3	31 %	93 %
25	4	32 %	94 %

416049



Ejemplo III

Se repitió el Ejemplo II, excepto que se emplearon cantidades 5 veces mayores de catalizador y que se trataron ocho porciones de 20 g de 3,4-dihidrocu-
5 marina.

El grado de conversión fue de 55% como valor medio, y el rendimiento del 93%.

Ejemplo IV

10 Se introdujeron 20 g de 3,4-dihidrocoma-
rina y 500 mg de un catalizador constituido por 5% en pe-
so de platino sobre carbono en un matraz de 100 ml pro-
visto de un agitador y un refrigerante de reflujo, y la
mezcla se calentó a la temperatura de ebullición de 260°C
15 a 271°C durante 4,25 horas, enfriándose el refrigerante
de reflujo con agua a la temperatura ambiente. Después
del enfriamiento, se separó por filtración la masa de
catalizador y se analizó el filtrado por cromatografía
de gases. El filtrado contenía 650 mg de etilfenol, 100
20 mg de etilbenceno, 12,9 g de 3,4-dihidrocomarina y 5,8
g de cumarina.

Los valores correspondientes de conversión y rendimiento fueron 35,5% y 83%, respectivamente.

25 Ejemplo V

416049



De la manera descrita en el Ejemplo IV, una mezcla de 20 g de 3,4-dihidrocumarina y 1 g de un catalizador constituido por 5% en peso de rodio sobre carbono se calentó a la temperatura de ebullición de 260° a 268°C durante 4,5 horas.

Se obtuvieron 3,8 g de cumarina, quedando sin convertir 15,2 g de 3,4-dihidrocumarina. Se obtuvo un rendimiento de 80% a una conversión de 24%.

10 Ejemplo VI

De la manera descrita en el Ejemplo I, una mezcla de 15 g de 6-metil-3,4-dihidrocumarina y 375 mg de un catalizador constituido por 5% en peso de paladio sobre carbono se calentó a la temperatura de ebullición de 271° a 287°C durante 4 horas.

Se obtuvieron 9,9 g de 6-metilcumarina, quedando sin convertir 3,4 g del material de partida. Se obtuvo un rendimiento de 86% a una conversión de 77%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 22 de Junio de 1972, bajo el nº. 72 08529, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

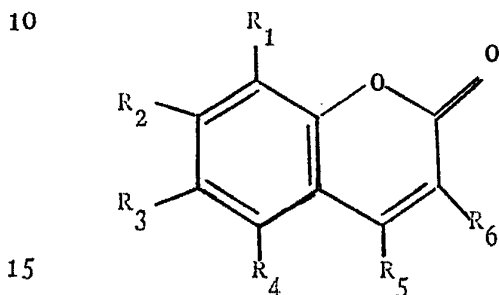
416049



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva,
5 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:

1ª.- Un procedimiento para la preparación
de un compuesto representado por la fórmula general



en la cual cada uno de los sustituyentes R_1 a R_6 repre-
senta hidrógeno o un grupo alcohilo de $C_1 - C_5$ y el nú-
mero total de átomos de carbono en los sustituyentes es
20 como máximo 10, que comprende deshidrogenar la dihidro-
cumarina correspondiente a temperatura elevada en pre-
sencia de un catalizador de deshidrogenación metálico,
en donde dicha deshidrogenación se efectúa en fase lí-
quida a una temperatura de reacción comprendida entre
25 200 y 350°C y dicho catalizador de deshidrogenación metá-

10.8.73



416049



lico está presente en una proporción de 0,001% a 1% en peso calculada como metal y referida al peso del material de partida.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se utiliza de 0,01 a 0,3% en peso de catalizador.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, en el que se utiliza una temperatura de reacción comprendida entre 240º y 300ºC.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se hace pasar oxígeno o un gas que contiene oxígeno a través de la mezcla de reacción durante la reacción de deshidrogenación.

5ª.- Un procedimiento para la preparación de cumarina y sus derivados alcoholados.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

10.8.73

- 10 -

416049



Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid,

P. A.

Arce

10.8.73

BPD/.

- 11 -

(Handwritten mark)