

435962

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 472.

Int. Cl.	C07C 3/00
----------	-----------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE
HEXANO-1,6-DIOL.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en 6700 Ludwigshafen, República Fede-
ral Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de hexano-1,6-diol por hidroformilación de buta-1,3-dieno e hidrogenación de los productos de hidroformilación.

5 Ya se ha intentado muchas veces de hidroformilar dienos conjugados. Estos intentos han revelado que el empleo de catalizadores de cobalto-carbonilo solamente conduce a una hidroformilación simple, hidrogenándose el segundo enlace doble.

10 De Tetrahedron Letters 32 (1969), pág. 2721 y sig. se sabe que a partir de buta-1,3-dieno se obtienen, empleando catalizadores de rodio modificados con tributilfosfina, además de monoaldehídos también dialdehídos que se pueden hidrogenar dando dioles. Sin embargo, el procedimiento tiene la
15 desventaja de que solamente la mitad de los productos de hidroformilación que se obtienen en un rendimiento de un 80 % a 90 % consta de dialdehídos, en su mayoría ramificados. Referido al butadieno empleado, el rendimiento en hexano-1,6-dial o bien diol asciende a tan sólo al-rededor
20 de un 5 %. Por lo tanto, la invención tuvo por cometido

regular la síntesis de hexano-1,6-diol basada en la hidroformilación de butadieno de tal forma, que se aumenta considerablemente el rendimiento en este producto deseable.

Se ha encontrado que hexano-1,6-diol se obtiene en forma
5 ventajosa por hidroformilación de buta-1,3-dieno haciendo reaccionar en la primera etapa de hidroformilación el buta-1,3-dieno con monóxido de carbono e hidrógeno a una temperatura de 70 a 130°C y bajo una presión de 50 a 600 atmósferas en presencia de complejos de rodio conteniendo monóxido de
10 carbono y fosfinas o fosfitos orgánicos terciarios y átomos de halógeno como ligantes, así como con alcanoles o alcanodiolos con hasta 4 átomos de carbono, separando los compuestos de rodio y haciendo reaccionar el pent-3-en-1-al-acetal obtenido en la mezcla de hidroformilación o,
15 después de aislarlo, en una segunda etapa de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno a una temperatura de 120 a 220°C y bajo una presión de 20 a 120 atmósferas en presencia de complejos de cobaltocarbonilo que están modificados con fosfinas orgánicas terciarias, e hidrogenando
20 los productos de hidroformilación así obtenidos en forma conocida en presencia de catalizadores de hidrogenación a temperatura y presión elevada, y aislando el hexano-1,6-diol en forma en sí conocida.

El procedimiento conforme a la invención tiene la ventaja de que a partir de butadieno se obtiene el hexano-1,6-diol en forma simple y en un rendimiento favorable. Esto resulta sorprendente, puesto que no era de preveer que la hidroformilación del pent-3-en-1-al-acetal obtenido como producto intermedio, en presencia de complejos de cobalto pudiese conducir esencialmente a un producto de hidroformilación de cadena recta. Puesto que el doble enlace olefínico no se halla en la posición final, solamente era de esperar, no obstante el empleo adicional de fosfinas como agentes de modificación, que se formasen productos esencialmente ramificados:

El butadieno empleado como sustancia de partida no tiene que ser puro, sino puede contener, por ejemplo, hidrocarburos, tales como butano o isobutano, hasta en un 8 %.

En la primera etapa de hidroformilación del buta-1,3-dieno se hidroformila solamente uno de los enlaces dobles. Para ello se emplea, como mínimo, una cantidad estequiométrica, preferentemente un exceso, por ejemplo, de hasta 100 por ciento en mol, de monóxido de carbono e hidrógeno. La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno contiene, por regla general, monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción en volumen de 1 : 0,25 hasta 1 : 4, especialmente 1 : 1

hasta 1 : 2.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de entre 70 y 130°C. Se han acreditado especialmente las temperaturas de 80 a 120°C. Además, se aplican presiones de entre 50 y 600 atmósferas, preferentemente de entre 200 y 400 atmósferas.

Como catalizadores se emplean para la reacción complejos de rodio modificados con fosfinas o fosfitos orgánicos terciarios y conteniendo átomos de halógeno como ligantes. Halógenos apropiados son cloro, bromo o yodo; han adquirido especial importancia el cloro y el bromo. Ha demostrado ser ventajoso que la proporción de átomo de rodio a halógeno ascienda a aproximadamente 1 : 1.

Se prefiere fosfinas o fosfitos orgánicos terciarios que lleven como radicales orgánicos, como máximo, 2 radicales alquilo iguales o diferentes con 1 a 20 átomos de carbono, radicales cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, radicales aralquilo mononucleares con 7 a 10 átomos de carbono, y, como mínimo, un radical arilo con 5 a 10 átomos de carbono, cada uno. Los radicales mencionados pueden llevar sustituyentes inertes bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, uno hasta dos grupos hidroxilo, grupos alcoxi o carbalcoxi

con 1 a 4 átomos de carbono, o átomos de halógeno ligados en forma aromática. Son especialmente apropiados los fosfitos o fosfinas orgánicas terciarias que contienen, como máximo, hasta 2 radicales alquilo iguales o diferentes con hasta 20 átomos de carbono, cada uno, y un radical fenilo que lleva un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de cloro como sustituyentes. Compuestos adecuados son, por ejemplo, la trifenilfosfina, la dietilfosfina, la tritolilfosfina, la trinaftilfosfina, la difenilmetilfosfina, la difenilbutilfosfina, la tris-p-clorofenilfosfina, la tris-p-carbometoxifenilfosfina, la tris-p-cianofenilfosfina, el feniléster de ácido difenilfosfónico, el difeniléster de ácido fenilfosfónico o el trifenilfosfito.

Tienen especial importancia técnica los fosfitos y las fosfinas cuyo radical orgánico se deriva del benceno, tales como la trifenilfosfina, la tris-p-clorofenilfosfina y el trifenilfosfito.

Los complejos de rodio que se utilizan de preferencia como catalizadores tienen la fórmula $XRhCOL_2$, en la que X significa un átomo de cloro, bromo o yodo, especialmente un átomo de cloro y L representa uno de los fosfitos o las fosfinas arriba mencionados.

Es posible utilizar para la reacción compuestos de complejo antes preparados. Sin embargo, en la industria se prefiere prepararlos in situ. Se ha acreditado especialmente, por ejemplo, preparar el catalizador a partir de un mol de tricloruro de rodio y un mol de trióxido de rodio, así como un exceso de fosfinas o fosfitos bajo las condiciones de hidroformilación. La proporción de rodio a fosfina ascenderá, preferentemente, a 1 : 2 hasta 1 : 100, especialmente 1 : 5 hasta 1 : 50.

5

Preferentemente, se emplean los catalizadores en cantidades de 10 a 100 ppm, referido a la mezcla de reacción y calculado como metal de rodio. Se han acreditado especialmente cantidades de 20 a 100 ppm.

10

La reacción se lleva a cabo en presencia de alcoholes o alcanodíoles con hasta 4 átomos de carbono. Alcoholes y alcanodíoles apropiados son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propano-1,2-diol o, para la segunda etapa de hidroformilación, 1,3-díoles, tales como propano-1,3-diol, que forman con el grupo formilo unos acetales cíclicos especialmente adecuados; para ello se emplean los alcoholes y alcanodíoles en una cantidad tal que cada grupo formilo a introducir pueda disponer de dos grupos hidroxilo.

15

20

Se ha acreditado un exceso de 100 a 1000 por ciento en mol.

Efectuando la reacción desde un principio en presencia de dioles, se forman bajo las condiciones de reacción no solamente acetales cíclicos sino también acetales polímeros. Estos también se dejan separar, pero en muchos casos es recomendable preparar primero acetales de alcoholes monofuncionales, por ejemplo, el dimetilacetal, aislar, luego, estos acetales y reacetalar éstos con un diol bajo la acción catalítica de ácidos fuertes, tales como intercambiadores de iones fuertemente ácidos, en forma en sí conocida, obteniéndose casi exclusivamente los compuestos cíclicos que son especialmente adecuados para la segunda etapa de hidroformilación.

El procedimiento se interrumpe después de hidroformilar un enlace doble. Ya que el primer enlace doble reacciona mucho más rápido, se puede determinar muy fácilmente a base de ensayos el momento en que la primera etapa de hidroformilación está concluida.

La mezcla de reacción así obtenida se destila, convenientemente, para obtener nuevamente el catalizador como residuo. Este puede utilizarse perfectamente otra vez para la primera etapa de hidroformilación. Para obtener productos finales especialmente puros es recomendable separar de la mezcla de hidrofor-

milación el pent-3-en-1-al-acetal por destilación. Pero también es posible someter la mezcla de reacción, es decir los productos de hidroformilación y los alcoholes y alcanodíoles, directamente después de separar el catalizador a la segunda etapa de hidroformilación.

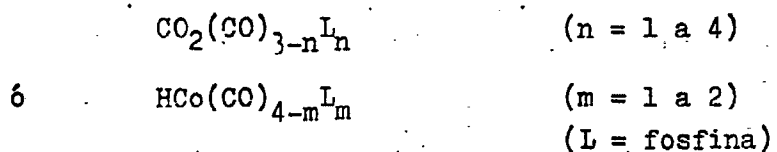
En la segunda etapa de hidroformilación se hidroformila el pent-3-en-1-al-acetal obtenido en la primera etapa con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. La composición y las cantidades en monóxido de carbono e hidrógeno equivalen a las de la primera etapa .

La hidroformilación en la segunda etapa se lleva a cabo a temperaturas de 120 a 220°C, especialmente 130 a 200°C y bajo una presión de 20 a 120 atmósferas, ventajosamente de 40 a 90 atmósferas.

Se pueden emplear adicionalmente disolventes inertes bajo las condiciones de reacción. Se han acreditado especialmente los hidrocarburos, tales como benceno, hexano o gasolina liviana, además los alcoholes o alcanodíoles que se utilizan adicionalmente como componentes de acetalización, además los éteres, tales como dietil o dibutiléter.

Como catalizador de hidroformilación para la segunda etapa se utilizan complejos de cobalto-carbonilo modificados

con fosfinas orgánicas terciarias. Aunque no se conoce exactamente la composición del catalizador, se supone que corresponde a las fórmulas



5 La concentración de cobalto en la mezcla de reacción ascenderá, ventajosamente, a 0,1 a 1 por ciento en peso. Además se utiliza, preferentemente, 1 a 10 moles de fosfina por gramo de átomo de cobalto. Como fosfinas se prefieren aquellas que llevan como sustituyentes grupos alquilo cíclicos o lineales con 1 a 20 átomos de carbono o grupos fenilo que también pueden contener uno hasta dos grupos hidroxilo, radicales alcoxi o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carbalcoxi con 2 a 5 átomos de carbono o átomos de halógeno. Fosfinas apropiadas son, por ejemplo, la dimetilfenilfosfina, 10 la etilditoluilfosfina, la trioctilfosfina, la tridodecilfosfina, la dietildodecilfosfina y la dimetileicosilfosfina. El átomo de fósforo de la trialquilfosfina también puede estar incorporado en un sistema de anillo, como por ejemplo en el 9-alquil-9-fosfabiciclononano.

20 La mezcla de hidroformilación así obtenida se destila y se separa del residuo conteniendo catalizador, que a su vez se utiliza nuevamente para la misma reacción.

El destilado obtenido que consta esencialmente de 6-hidroxi-hexan-1-al-acetal se hidrogena, a continuación, en forma conocida. Como catalizadores de hidrogenación se prestan en especial los catalizadores conteniendo níquel, cobre, cobalto, cromo y molibdeno, que se pueden utilizar como tales o con soportes, tales como óxido de aluminio o silicagel. Preferentemente, se hidrogena a temperaturas de 100 a 200°C y bajo presiones de 50 a 300 atmósferas. Convenientemente, se efectúa la hidrogenación en presencia de, como mínimo, la cantidad estequiométrica de agua, referido a los acetales contenidos en el producto de hidroformilación. A partir del producto de reacción se puede obtener el hexano-1,6-diol fácilmente y en forma pura por destilación o cristalización.

El hexano-1,6-diol que se obtiene según el procedimiento de la invención es un producto intermedio importante para síntesis orgánicas y se presta, por ejemplo, para la obtención de poliuretanos y poliésteres.

EJEMPLO

En un recipiente de alta presión de 2 l se introducen 800 ml (= 630 g) de metanol, 0,54 g de $\text{BrRhCO} \left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$ (= 75 mg Rh, $0,72 \cdot 10^{-3}$ gramos de átomo de Rh) y 10 g de trifenilfosfina (= 38 m moles). Después de enjuagar con nitrógeno se agregan 200 ml (= 120 g) de butadieno, y se intro-

duce, luego, bajo presión una mezcla equimolar de monóxido de carbono e hidrógeno hasta ajustarse una presión de 200 atmósferas. Se calienta a 120°C y se aumenta al mismo tiempo la presión a 280 atmósferas. Al cabo de 40 a 50 minutos se enfría el autoclave rápidamente. La descarga (839 g) se separa del catalizador y del residuo (15 g juntos) por destilación. El producto se somete, a continuación, a una destilación ulterior (columna de rellenos de 50 cm), evaporándose primero el metanol excesivo. Luego, se separa el agua de acetalización. Finalmente, se evapora el penten-3-al-dimetilacetal (163 g, p.e. 57 - 62°C/40 mm Hg) y los bis-(dimetil)-acetales de los hexanodiales (104 g).

El penten-3-al-dimetilacetal se agita por 2 horas a 60°C y una presión de 120 a 130 mm Hg con 114 g de propano-1,3-diol y 10 g de un intercambiador de iones fuertemente ácido, evaporándose el metanol. Después de separar el intercambiador de iones, se introduce el producto (193 g) junto con 500 ml de benceno, 3 g (= 8,8 m moles) de dicobalto-octacarbonilo y 11 g (= 35,5 m moles) de 9-dodecil-9-fosfabiclononano en un recipiente de presión dotado de un agitador de recorrido magnético. Se enjuaga dos veces con una mezcla de 1 parte en volumen de óxido de carbono y 2 partes en volumen de hidrógeno introduciendo, luego, esta mezcla bajo presión

hasta ajustarse una presión de 90 atmósferas. Se calienta a 170°C y por introducción de gas se mantiene la presión entre 80 y 110 atmósferas. Al cabo de 2 horas está concluida la absorción de gas. El producto de descarga se separa del catalizador y residuo (18 g juntos) por destilación. For destilación ulterior se obtienen 221 g de producto de hidroformilación que contiene, según cromatografía de gas, además del propano-1,3-diol solamente acetal de valeraldehído, acetal de formilvaleraldehído y acetal de hidroximetilvaleraldehído.

El producto de hidroformilación se hidrogena con 400 ml de metanol y 100 ml de agua en presencia de 30 g de níquel Raney a 100°C y 180 atmósferas de presión de hidrógeno y, a continuación, a 140°C y 280 atmósferas. La descarga de la hidrogenación se destila en forma fraccionada, evaporándose primero el metanol, luego un azeótropo de amilalcohol y agua, entonces a 85 a 90°C/1,5 mm el propano-1,3-diol, y finalmente a 115 a 120°C/1,5 mm 110 g de hexanodíoles. Esto equivale a un rendimiento de un 82 %, referido al penten-3-al-acetal obtenido en la primera etapa de hidroformilación. La proporción del hexano-1,5-diol en toda la mezcla isomérica de hexanodiol asciende a un 89 por ciento.

En caso de hidrogenar y destilar en la misma forma los pro-

ductos dioxo, a saber los bis-(dimetil)-acetales de los hexanodiales, obtenidos en la primera etapa de hidroformilación, se obtienen 53 g de mezcla de hexanodiol que consta, según cromatografía de gas, de 33 % de hexano-1,6-diol, 38 % de 2-metilpentano-1,5-diol y 39% de 2-etilbutano-1,4-diol y 2,3-dimetilbutano-1,4-diol.

A partir de ambas fracciones de hexanodiol se obtiene por cristalización 110 g de hexano-1,6-diol puro.

N O T A .-

10 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; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en 15 Alemania, bajo el número P 24 14 253.8, de fecha de 25 de marzo de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo 20 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA OBTENCION DE HEXANO-1,6-DIOL; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento mejorado para la obtención de hexano-1,6-
diol por hidroformilación de buta-1,3-dieno, caracteri-
zado porque en la primera etapa de hidroformilación se
5 hace reaccionar buta-1,3-dieno con monóxido de carbono
e hidrógeno a una temperatura de 70 a 130°C y bajo una
presión de 50 a 600 atmósferas en presencia de complejos
de rodio conteniendo monóxido de carbono, fosfinas o fosfi-
tos orgánicos terciarios y átomos de halógeno como ligantes,
así como con alcoholes o alcanodiolos con 1 a 4 átomos de
10 carbono, se separan los compuestos de rodio, y se hace reac-
cionar el pent-3-en-1-al-acetal obtenido en una segunda
etapa de hidroformilación, en la mezcla de hidroformila-
ción o después de aislarlo, con monóxido de carbono e
hidrógeno a una temperatura de 120 a 220°C y bajo una
15 presión de 20 a 120 atmósferas en presencia de complejos
de cobalto-carbonilo modificados con fosfinas orgánicas
terciarias, e hidrogenando el producto de hidroformilación
así obtenido en forma conocida en presencia de cataliza-
dores de hidrogenación a temperatura y presión elevada, y
20 se aísla el hexano-1,6-diol en forma conocida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-

que la primera etapa de hidroformilación se realiza en presencia de un alcohol monofuncional, se separa el dialquilacetil del pent-3-enal formado, y se reacetiliza éste con un diol en forma conocida, y se somete el acetal cíclico del pental obtenido a la segunda etapa de hidroformilación.

5

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como diol se emplea el propano-1,3-diol.

4. Procedimiento mejorado para la obtención de hexano-1,6-diol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

24 MAR. 1975

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

[Handwritten signature]