

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	462810	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			30 SET. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		728.346	30 de Septiembre de 1976		EE.UU. de A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COFC		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOLES ETILENICOS SECUNDA- RIOS.

71	SOLICITANTE (S)
	RHONE-POULENC INDUSTRIES.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8ème, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Peter S. GRADEFF; Giuseppe FORMICA.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de alcoholes etilénicos por hidrogenación selectiva de cetonas etilénicas en presencia de un catalizador a base de níquel Raney.

5 Aun cuando considerado como un problema difícil de resolver (cf Chemtech. 1975, página 382), la hidrogenación selectiva de los aldehídos no saturados en alcoholes no saturados ha sido conducida a buen término en varios casos haciendo uso de diversos sistemas catalíticos. El caso de las cetonas insaturadas es totalmente diferente. RYLANDER, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals" (Academic Press) 1967, página 271 indica que la hidrogenación de una cetona etilénica se desarrolla en general con saturación preferente del doble enlace etilénico. En realidad no hay mas que muy pocas excepciones: así el fenil-4 oxo-2 buteno-3 es hidrogenado con fenil-4 buteno-3 ol-2 en presencia de paladio coloidal asociado a promotores (cf. Chem. Abstracts 41 109 [1947]) y el dimetil-2,3 etiloxicarbonil-5 oxa-6 hepteno-2 oato de etilo es hidrogenado en el carbinol etilénico correspondiente en presencia de óxido de platino en etanol (cf. R. ADAMS et al J. Chem. Soc. 79 169 [1957]).

20 La reducción de la metil-6 hepteno-5 ona-2 (denominada mas simplemente metilheptenona) y sus homólogos en alcoholes secundarios etilénicos se efectúa actualmente por medio del isopropilato de aluminio en isopropanol ya que ningún método de hidrogenación catálitica puede utilizarse. Catalizadores tales como el óxido de platino, el paladio, el rutenio, el níquel sobre carbón o el níquel Raney que contienen o no promotores tales como el cobalto o el cromo y otros sistemas catalíticos ampliamente extendidos se han revelado inefi-

30

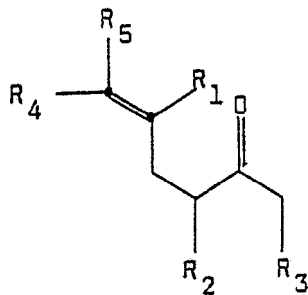
caces en este caso. Los alcoholes secundarios etilénicos derivados de la metilheptenona y de sus homólogos son compuestos industrialmente interesantes utilizados en perfumería y como intermedios en síntesis orgánica.

5

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permite hidrogenar preferentemente el grupo cetónico de la metilheptenona y de sus homólogos en alcoholes etilénicos correspondientes.

10

Más específicamente la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de alcoholes etilénicos por hidrogenación selectiva de cetonas etilénicas de fórmula general:



en la que:

15

- R_1 representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, o forma junto con cualquiera de los radicales R_4 y R_5 y los átomos de carbono a los cuales están enlazados un ciclo alifático no saturado;

20

- R_2 representa un átomo de hidrógeno y, cuando R_3 es hidrógeno, un radical metilo, o forma con R_3 y los átomos de carbono que les contienen un ciclo alifático saturado con 6 átomos de carbono;

- R_3 representa hidrógeno y, cuando R_2 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, fenilo;

- R_4 y R_5 representan radicales alquilos, arilos, alquilarilos, arilalquilos, cicloalquilos, alquícicloalquilos, cicloalquilalquilos que tengan de 1 a 50 átomos de carbono o R_4 y R_5 forman junto con el átomo de carbono que les porta un ciclo alifático;

5 caracterizado porque la reacción es conducida en presencia:

a) de un catalizador a base de níquel Raney que contiene cromo;

10 b) de una base alcalina fuerte tomada del grupo formado por los hidróxidos y alcoholatos de metales alcalinos derivados de alcoholes que tengan de 1 a 30 átomos de carbono;

c) de un alcohol que tenga de 1 a 2 átomos de carbono.

15 El catalizador a base de níquel Raney al cromo utilizado en el procedimiento según la invención es conocido y disponible en el comercio. Puede ser preparado por ataque alcalino de una aleación corriente níquel/aluminio/cromo. Este tipo de catalizador que contiene de 0,5 a 20 % en peso de cromo es muy conveniente. Preferentemente el contenido en cromo del catalizador está comprendido entre 1 y 10 % en peso.

20 Puede ser utilizado sin soporte, pero se puede igualmente depositarle sobre un soporte inerte tal como carbones vegetales, gel de sílice, bario, carbonos, carbonato de calcio, sulfato de aluminio y tierra de diatomeas.

25 Se puede procurar el catalizador al níquel Raney al cromo ya activado, es decir tras digestión de la mayor parte del aluminio por los procedimientos clásicos. El catalizador es separado del agua por decantación y utilizado tal cual en estado húmedo.

30 En ausencia de base alcalina fuerte y de metanol o de etanol el níquel Raney al cromo es inactivo del mis-

mo modo que el níquel Raney exento de cromo. En presencia de una base alcalina fuerte y de uno de los dos alcoholes precipitados el níquel Raney al cromo es activo, pero el níquel Raney solo no lo es.

5 La cantidad de base fuerte utilizada puede variar entre 0,05 y 5 gramos por mol de cetona. Se pueden utilizar mas de 5 gramos de base por mol de cetona, pero esto no proporciona mejoría de la actividad del catalizador. En la práctica se utiliza de 0,1 a 0,5 g. de base por mol de cetona
10 ya que tales cantidades proporcionan una buena selectividad de la reacción y una buena conversión de la cetona.

Se ha comprobado de forma sorprendente que únicamente las bases alcalinas muy fuertes tales como los hidróxidos y alcoholatos de potasio o sodio son eficaces. Los alcoholatos alcalinos
15 de alcoholes que tengan de 1 a 30 átomos de carbono pueden ser utilizados. En presencia de metanol o de etanol los alcoholatos de alcoholes que tengan de 6 a 30 átomos de carbono son transformados en metilatos o etilatos alcalinos.

20 La base alcalina puede utilizarse en forma sólida o en solución en agua, metanol o etanol.

El metanol o etanol constituyen una parte del sistema catalítico. Cuando estos alcoholes no se utilizan la reacción es lenta o incluso no se produce y la selectividad de hidrogenación del grupo cetónico es muy baja. Si bien el etanol no es tan eficaz como el metanol (la reacción es mas
25 lenta), proporciona una buena selectividad. Se ha comprobado con sorpresa que los alcoholes mas condensados en carbono que el metanol y el etanol son ineficaces y conducen a bajos rendimientos; por ejemplo en presencia de n- y de isopropanol algunos porcientos de la cetona solamente son hidrogenados. La
30

reacción no se produce con otros disolventes orgánicos inertes usuales tales como el benceno o el tetrahidrofurano.

La cantidad de metanol y/o de etanol es igualmente importante para obtener una velocidad de hidrogenación suficiente y una buena selectividad. Por ejemplo, cuando se opera en presencia de 20 ml. de metanol por mol de cetona la reacción no tiene lugar practicamente. Una cantidad eficaz de metanol y/o de etanol está comprendida entre 25 y 250 ml. aproximadamente por mol de etanol. Preferentemente esta cantidad está comprendida entre 40 y 150 ml. por mol de cetona. Se ha comprobado igualmente de forma sorprendente que una pequeña cantidad de agua aumenta la velocidad de la reacción. En ausencia de agua, es decir en un medio de reacción anhidro, se obtiene una buena selectividad, pero la reacción es relativamente lenta. Así, en medio anhidro, aunque la selectividad sea buena, queda un 17 % de cetona sin transformar tras 22 horas de reacción. Por el contrario, en presencia de una cantidad de agua comprendida entre 1 y 5 % en peso con relación al medio reaccional la velocidad de la reacción es buena igual que lo es la selectividad. Una cantidad de agua excesiva disminuye no obstante la velocidad de la reacción; así, cuando la cantidad de agua se lleva a un valor comprendido entre 5 y 8 % en peso del medio reaccional, la velocidad de la reacción es tan pequeña como en medio anhidro. Por consecuencia, es preferible que la cantidad de agua sea inferior al 5 % en peso, y preferentemente, que esté comprendida entre 1 y 3 % en peso.

Se ha constatado que la presencia de una base nitrogenada aumenta igualmente la velocidad de la reacción si bien aparentemente no tenga efecto sobre la selectividad. En-

entre las bases nitrogenadas que pueden ser utilizadas a este efecto, se pueden citar el amoniaco, las aminas, los hidróxidos de amonio cuaternarios. Las mono o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas y heterocíclicas y los hidróxidos de amonio cuaternarios que se derivan de ellas son muy convenientes. La fuerza de la base no es crítica. Se pueden utilizar tanto bases débiles como la anilina cuanto bases fuertes tales como las monoaminas y las diaminas alifáticas inferiores y los hidróxidos de amonio cuaternarios que derivan de ellas.

Como ejemplo de aminas que pueden ser utilizadas se pueden citar:

. la ciclohexilamina, la ciclohexilenodiamina, la ciclopentilamina, la diciticlopentilenodiamina, la metilamina, la dimetilamina, la trimetilamina, la etilamina, la dietilamina, la trietilamina, la propilamina, la dipropilamina, la tripropilamina, la butilamina, la dibutilamina, la tributilamina, la monoetanolamina, la dietanolamina, la trietanolamina, la anilina, la orto-, la meta- y la para-toluidina, la etilenodiamina, la dietilenotriamina, la trietilenotetramina, la piridina, la piperidina, la pirazina, la piperazina, la morfolina e hidróxidos de amonio cuaternarios tales como los hidróxidos de tetrametilamonium, de trimetilbencilamonium y el hidróxido de piridinium.

La cantidad de base nitrogenada puede variar entre aproximadamente 0,05 y 15 g. por mol de cetona. Si bien una cantidad superior a 15 g. puede ser utilizada no se observa un aumento proporcional de la velocidad de la reacción. Preferentemente, la cantidad de base está comprendida entre aproximadamente 1 y 5 g. por mol de cetona.

Entre las cetonas que pueden ser hidrogenadas

por el procedimiento de la invención figuran:

- la ciclohexilideno-5 pentanona-2
- la $\left[\text{ciclohexeno-1'il} \right]_4$ butanona-2
- la metil-6 hepteno-5 ona-2
- 5 - la etil-6 hepteno-5 ona-2
- la etil-6 octeno-5 ona-2
- la dimetil-3,6 octeno-5 ona-2
- la metil-7 octeno-6 ona-3
- la etil-7 noneno-6 ona-3
- 10 - la dimetil-5,6 hepteno-5 ona-2
- la $\left[\text{metil-3' buteno-2'il} \right]_2$ ciclohexanona
- la $\left[\text{etil-3' penteno-2'il} \right]_2$ ciclohexanona
- la metil-3 etil-6 octeno-5 ona-2
- las mezclas de dimetil-3,6 hepteno-5 ona-2 y de metil-7
- 15 octeno-6 ona-3
- la fenil-1 metil-5 hexeno-4 ona-1
- la fenil-2 etil-5 hepteno-4 ona-1

Una pequeña cantidad de níquel Raney al cromo es suficiente para conducir la reacción; cuanto mayor sea esta cantidad, mas rápida es la reacción. Se obtienen resultados suficientes para cantidades de catalizador tan bajas como del 1 % en peso con relación a la acetona, en algunos casos una cantidad tan baja como del 0,5 % en peso con relación a la acetona puede ser utilizada. En general, esta cantidad no

20

25

sobrepasa del 25 % en peso y en la mayor parte de los casos se prefiere utilizar de 2 a 15 % en peso de níquel Raney al cromo con relación a la acetona.

Es bien conocido que el níquel Raney al cromo recién preparado es mas activo que los catalizadores que se han almacenado.

30

Se conduce la reacción entre aproximadamente 5% C. y la temperatura ambiente, pero es mas rápida a temperaturas mas elevadas. No hay límites superiores críticos fuera de los impuestos por la estabilidad de la cetona de partida y/o del alcohol no saturado obtenido. En general, se prefiere operar entre 200° C. y 1000° C., este último límite puede ser, en caso dado, elevado a 2000° C.

Según las condiciones de temperatura, de presión y la concentración del catalizador, la reacción se desarrolla rapidamente. Habitualmente, no es necesario recurrir a duraciones de reacción superiores a 48 horas, y según el producto final deseado, la reacción puede ser completa tras una duración de 30 mn. En general una duración comprendida entre 4 y 12 horas es suficiente.

La reacción puede realizarse cargando la acetona, la base, la amina, el alcohol inferior y el níquel Raney al cromo en un aparato resistente a la presión, equipado de un dispositivo de agitación y de un sistema de calentamiento o de refrigeración, a continuación tras purgado del aparato, se le pone bajo atmósfera de nitrógeno bajo la presión deseada durante una duración suficiente.

Según un procedimiento preferido, el níquel Raney al cromo se agita durante algunos minutos con la base alcalina, la amina y un poco de alcohol y se carga en el aparato que contiene la acetona y el resto del alcohol.

Cuando la cantidad de alcohol insaturado aumenta, pequeñas cantidades de alcohol saturado se forman y como consecuencia, si se desea evitar la presencia de esta impureza, es preferible detener la hidrogenación antes de que el alcohol saturado comience a formarse. La duración de la reac-

ción requerida para obtener el producto de la reacción deseado depende de los diversos factores tales como por ejemplo: la cantidad y la actividad de los componentes del catalizador, la presión, la temperatura, y la composición del producto final que se desee.

En consecuencia, las condiciones reaccionales mas adecuadas al objeto elegido, pueden determinarse por ensayos, pero están comprendidas dentro de los límites dados anteriormente para los diversos parámetros.

En la práctica, se prefiere conducir la reacción de forma que se evite la formación de alcohol saturado en cantidad importante. No obstante, la duración tras la cual convendrá detener la hidrogenación dependerá de los parámetros elegidos.

La hidrogenación puede conducirse a presión atmosférica, pero entonces, se desarrolla lentamente, se obtiene una velocidad de reacción suficiente cuando se opera a una presión comprendida entre 0,14 y 0,35 Kg/cm². Cuanto mas elevada sea la presión, mas rápida será la reacción. Como consecuencia, es preferible recurrir a presiones de al menos 0,7 Kg/cm², preferentemente, la presión de hidrógeno está comprendida entre 2,8 y 7 Kg/cm², pero presiones mas elevadas pueden ser utilizadas. En efecto, no hay límite superior crítico y la presión puede alcanzar hasta 14 Kg/cm².

Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestran como puede ser puesta en práctica. En los ejemplos siguientes, la hidrogenación se conduce, bien en un autoclave de acero inoxidable o bien en una bomba de PARR (aparato de 200 ml. de vidrio que puede utilizarse bajo presiones que van hasta 4,2 Kg/cm²). La progresión de la reacción se sigue por

tomas de muestras.

EJEMPLO 1

En un autoclave de acero inoxidable, se cargan 140 g. de una mezcla de dimetil-3,6 hepteno-5 ona-2 y de metil-7 octeno-6 ona-3, 4 g. de níquel Raney al cromo en suspensión en 5 g. de agua, 56 g. de metanol, 4,5 g. de una solución al 10 % en peso de metilato de potasio en metanol y 5 g. de trietilamina. Se purga el reactor por una corriente de hidrógeno y a continuación se introduce este último hasta una presión de 2,8 Kg/cm², el contenido del autoclave se agita a temperatura ambiente y se toman muestras tras la duración de la reacción indicada en la Tabla I siguiente. Las muestras se analizan por cromatografía en fase líquida para:

- a) las cetonas no transformadas,
- b) las cetonas saturadas,
- c) los alcoholes saturados,
- d) los alcoholes no saturados.

Se obtienen los resultados consignados en la Tabla siguiente:

TABLA I

Naturaleza de los productos valorados	% en peso después de					
	1h30	3 h	4h30	6 h	7h30	9 h
a) ENONAS no transformadas	56,9	31,1	16,0	7,8	4,9	4,1
b) CETONAS saturadas	1,7	2,8	2,4	2,2	2,1	1,8
c) ALCOHOLES saturados	trazas	0,9	2,9	3,5	4,5	6,1
d) ALCOHOLES no saturados	41,4	65,2	78,7	86,5	88,5	88

A continuación a, b, c y d serán utilizados para designar los mismos productos que en la tabla anterior.

5 Los resultados muestran que se obtienen excelentes rendimientos en alcohol insaturado tras 6 horas de reacción, este rendimiento no es mejorado alargando la duración de la reacción mas de 3 horas. El bajo contenido en cetona saturada y en alcohol saturado muestra que la selectividad es muy buena.

10 Operando la hidrogenación según un procedimiento continuo, sería posible limitar la reacción a 3 horas y reciclar las cetonas insaturadas, ya que en este momento la proporción de alcohol saturado es la mas baja.

15 Por comparación con los resultados anteriores, se comprueba que el reemplazamiento del metilato de potasio por las bases citadas en la Tabla II siguiente, proporciona a la vez bajos rendimientos y una pequeña selectividad. Los ensayos comparativos consignados en la Tabla II fueron conducidos de la misma forma que la experiencia presente, pero sustituyendo el metilato de sodio.

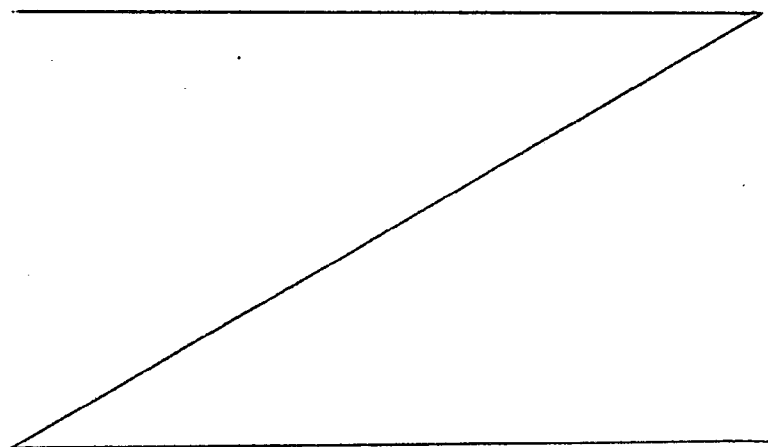


TABLA II

Ensayos Comparativos	Bases		Tiempos	% en peso de los productos a) b) c) y d)			
	Naturaleza	Cantidades en g/mol		a	b	c	d
A	LiOH	1	3h 15	7	8,1	15,2	69,7
B (1)	Nada	-	2h 30	9	20,4	23	47,5
C (2)	Nada	-	3h	18,3	14,5	11,9	55,3
D	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	1	4h	33,7	14,3	5	46,9
E	Na_2CO_3	1	16h	7,8	25	26,2	41
F	Borax	1	3h 30	17,2	27,9	16,2	38,7

(1) Catalizador 8 g/mol.

(2) Catalizador 4 g/mol.

EJEMPLO 2

En un autoclave de acero inoxidable se cargan 140 g. de una mezcla de dimetil-3,6 hepteno-5 ona-2 y de metil-7 octeno-6 ona-3, 4 g. de níquel Raney al cromo en suspensión en 5 g. de agua, 56 g. de metanol y 4,5 g. de una solución al 10 % en peso de metilato de potasio en metanol. Tras purga del aparato, se cargan 2,8 Kg/cm² de hidrógeno y se mantiene el autoclave bajo agitación a temperatura ambiente. Se toman muestras tras los tiempos de reacción indicados en la Tabla III siguiente. Se han obtenido los resultados consignados en la Tabla siguiente:

TABLA III

Naturaleza de los productos valorados	% en peso después de				
	3 h	6h30	25 h	33 h	49 h
a) Cetonas no transformadas	69,4	53,4	12,1	7,7	4,9
b) Cetonas saturadas	1,8	2,8	3,2	3,1	2,6
c) Alcoholes saturados	-	-	4,7	4,7	7,3
d) Alcoholes no saturados	28,7	43,6	80	84,5	85,1

En esta Tabla a), b), c) y d) designan los mismos productos que en la Tabla I; lo mismo ocurre para los ejemplos siguientes.

Estos resultados muestran que se obtiene un excelente rendimiento tras 6 horas de reacción. La selectividad es excelente como lo muestra la pequeña proporción de cetona saturada y de alcohol saturado. En ausencia de amina la velocidad de reacción es inferior a la del Ejemplo 1.

EJEMPLOS 3 a 8

5 Se cargan en un autoclave de acero inoxidable:
140 g. de una mezcla de dimetil-3,6 hepteno-5 ona-2 y de dime
til-7 octeno-6 ona-3, 4 g. de níquel Raney al cromo en suspen
sión en 5 g. de agua, 4,5 g. de una solución al 10 % en peso
de metilato de potasio en metanol, 5 g. de trietilamina y can
tidades variables de alcoholes tales como los que figuran en
la Tabla IV siguiente. El aparato se purga y a continuación
10 se cargan 2,8 Kg/cm² de hidrógeno. La reacción se prosigue du
rante los tiempos indicados en la Tabla IV, muestras fueron
tomadas para análisis. Se obtienen los resultados consignados
a continuación.

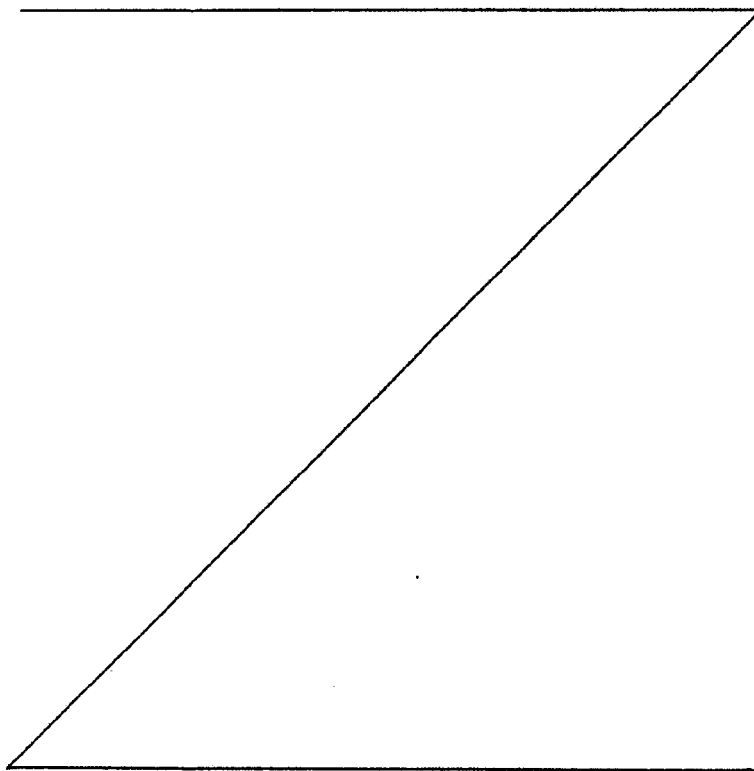


TABLA IV

Ejemplos	Ensayos comparativos	Alcoholes		Tiempos	% en productos			
		Naturaleza	Cantidad en cm ³ /mol		a	b	c	d
3		Metanol	4	7 h	97,6	1,8	Trazas	Trazas
				22h30	97,6	1,8	Trazas	Trazas
4		Metanol	20	20 h	96	1,3	Trazas	Trazas
5		Metanol	35	23 h	64	2	Trazas	31,7
6		Metanol	50	7 h	32,9	3,2	1,2	60,2
				14 h	2,0	1,9	11,9	82
7		Metanol	140	1h30	31,4	9,5	4,2	53,3
				3h30	5,4	7,9	14,5	68,1
8		Etanol	70	14h30	35,3	4	1,4	57,7
	G	n-butanol	70	7 h	97,2	0,9	-	0,3
	H	iso-butanol	70	21 h	94,5	1,1	-	2,7
	I	n-Propanol	70	21 h	95,4	0,9	-	1,9
	J	Tetrahydrofurano	70	3 h	98,3	0,7	-	1
	K	Benceno	70	16 h	86,7	6,1	-	7,2

Los resultados obtenidos muestran que el metanol y el etanol ejercen un efecto sobre la selectividad y sobre la velocidad de la reacción. Los ensayos comparativos G y K muestran que los alcoholes superiores, el tetrahidrofurano y el benceno no permiten que se desarrolle la reacción.

EJEMPLOS 9 y 10

En un autoclave de acero inoxidable, se cargan 140 g. de una mezcla de dimetil-3,6 hepteno-5 ona-2 y de metil-7 octeno-6 ona-3, 4 g. de níquel Raney al cromo, 56 g. de metanol, 4,5 g. de una solución al 10 % de metilato de potasio en metanol, 5 g. de trietilamina y agua en cantidad variable. El autoclave se purgó y a continuación se introdujo hidrógeno hasta una presión de 2,8 Kg/cm². La mezcla reaccional se agitó a temperatura ambiente durante la duración consignada en la Tabla V siguiente. Muestras son tomadas periódicamente para análisis. Los resultados obtenidos están consignados a continuación.

TABLA V

Ejemplos	Agua g/mol	Tiempos	% en peso de los productos			
			a	b	c	d
9	0	7 h	58	2,4	-	36,1
		22 h	16,8	5,5	3,6	71,8
10	15	4 h 30	84,2	1,3	-	12,2
		21 h	47,3	4	0,9	46,4

EJEMPLOS 11 a 31

5 En un autoclave de acero inoxidable, se cargan 140 g. de una mezcla de dimetil-3,6 hepteno-5 oná-2 y de metil-7 octeno-6 ona-3 y 4 g. de níquel Raney en suspensión en 5 g. de agua, 70 ml. de metanol y la cantidad de base alcalina y de amina indicada en la Tabla VI.

10 Se purga el reactor y a continuación se carga hidrógeno hasta una presión de 2,8 Kg/cm², salvo cuando se indique expresamente lo contrario en la Tabla VI. El contenido del autoclave se agita y se mantiene a una temperatura comprendida entre 20 y 30^o C., salvo excepción indicada en la Tabla VI. Las duraciones de reacción están indicadas a continuación; muestras son tomadas periódicamente para análisis. Se han obtenido los resultados siguientes:

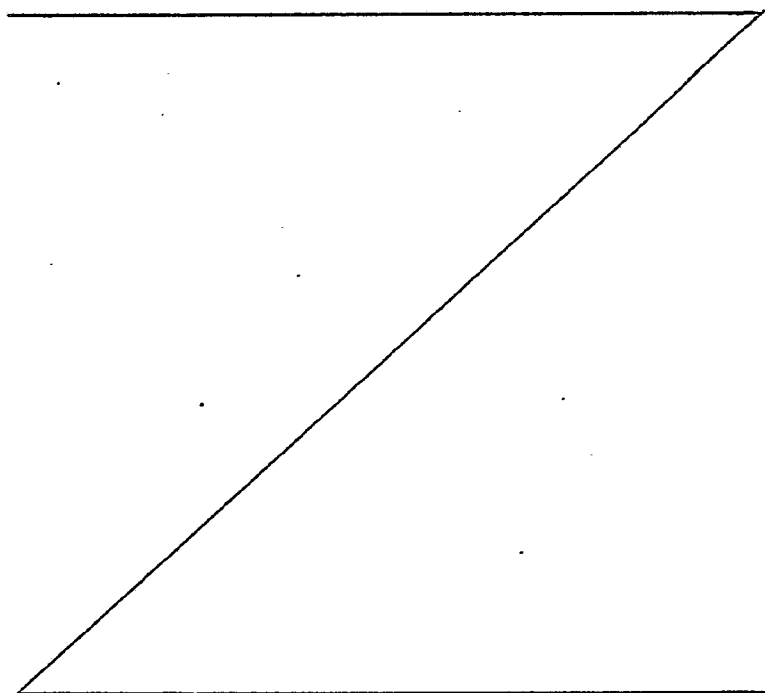


TABLA VI

Ejemplo	Aminas		Bases		Tiempos	% en peso de los productos				
	Naturaleza	Cantidad en g/mol	Naturaleza	Cantidad en g/mol		a	b	c	d	
11	TEA (1)	5	KOH	4,5	3 h 18 h 30	14,4 5,4	2,9 2,3	3,8 6,2	79 86	
12	TEA (1)	1	NaOH	1	3 h	25,8	5,3	7,1	61,8	
13	TEA (1)	1	KOMe (2)	2	5 h	5,2	4	9,4	81,3	
14 (3)	TEA (1)	5	KOMe (2)	4,5	4 h	3,3	2,4	7,8	86,5	
15 (4)	TEA (1)	5	KOMe (2)	4,5	1 h 30 8 h	54,6 0,7	3,4 1,2	0,6 11,7	41,4 86,2	
16	TEA (1)	2	KOMe (2)	4,5	7 h	1,2	1,4	10,4	86,4	
17 (5)	TEA (1)	5	KOMe (2)	4,5	7 h	33,3	3,6	1,4	61,6	
18 (6)	Anilina	5	KOMe (2)	4,5	23 h	10,1	3	5	81,9	
19 (5)	NH ₄ al 28% en peso	5	KOMe (2)	4,5	18 h 30	3,2	2,6	7,4	84,5	
20 (6)	Hexadecil- amina	5	KOMe (2)	4,5	24 h	21	1,7	0,5	75,2	
21 (6)	Ciclohexil- amina	5	KOMe (2)	4,5	16 h 30	23,7	1,6	0,4	73	
22 (6)	Etileno di- amina	5	KOMe (2)	4,5	24 h 30	26,2	1,8	0,2	69,3	
23 (6)	DMA (7) al 40 %	5	KOMe (2)	4,5	5 h 30	82,5	2,3	-	11,4	
24	Butilamina	5	KOH	1	24 h	35,5	1,4	-	61,2	
25	DBA (8)	5	KOH	1	3 h 30	84,5	0,8	-	14,5	
26	TBA (9)	5	KOH	1	3 h	63,9	4,1	-	31,9	
27 (6)	DEA (15)	5	KOH	1	3 h	36	19,9	6,3	37,7	
28 (10)	TEA	5	TBK (11)	1	4 h	71,6	2,6	-	25,9	
29 (12)	TEA	5	KOH	1,5	1 h 30	15,8	7,9	9,1	66,3	
30 (13)	TBA	5	KOMe	4,5	3 h	53,7	3,1	1,2	42	
31 (13)	Butilamina	5	KOMe	4,5	2 h 30	61,8	3,9	-	33	
			KOMe	4,5	22 h	46,8	1,2	-	50,6	
L(14)	TEA	5	KOMe	4,5	Ensayos comparativos					20,6
M(14)	TEA	5	KOMe	4,5	5 h 21 h	60,9 36,6	16,1 21,4	2,3 6,7	33,6	

TABLA VI

Ejemplo	Aminas		Bases		Tiempos
	Naturaleza	Cantidad en g/mol	Naturaleza	Cantidad en g/mol	
11	TEA ⁽¹⁾	5	KOH	4,5	3 h 18 h 30
12	TEA ⁽¹⁾	1	NaOH	1	3 h
13	TEA ⁽¹⁾	1	KOMe ⁽²⁾	2	5 h
14 ⁽³⁾	TEA ⁽¹⁾	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	4 h
15 ⁽⁴⁾	TEA ⁽¹⁾	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	1 h 30 8 h
16	TEA ⁽¹⁾	2	KOMe ⁽²⁾	4,5	7 h
17 ⁽⁵⁾	TEA ⁽¹⁾	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	7 h 23 h
18 ⁽⁶⁾	Anilina	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	18 h 30
19 ⁽⁵⁾	NH ₄ al 28% en peso	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	24 h
20 ⁽⁶⁾	Hexadecil- amina	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	16 h 30
21 ⁽⁶⁾	Ciclohexil amina	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	24 h 30
22 ⁽⁶⁾	Etileno di- amina	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	5 h 30
23 ⁽⁶⁾	DMA ⁽⁷⁾ al 40 %	5	KOMe ⁽²⁾	4,5	24 h
24	Butilamina	5	KOH	1	3 h 30
25	DBA ⁽⁸⁾	5	KOH	1	3 h
26	TBA ⁽⁹⁾	5	KOH	1	3 h
27 ⁽⁶⁾	DEA ⁽¹⁵⁾	5	KOH	1	4 h
28 ⁽¹⁰⁾	TEA	5	TBK ⁽¹¹⁾	1,5	1 h 30
29 ⁽¹²⁾	TEA	5	KOH	4,5	3 h
30 ⁽¹³⁾	TBA	5	KOMe	4,5	2 h 30
31 ⁽¹³⁾	Butilamina	5	KOMe	4,5	22 h
				<u>Ensayos comparat</u>	
L(14)	TEA	5	KOMe	4,5	5 h
M(14)	TEA	5	KOMe	4,5	21 h

en	Tiempos	% en peso de los productos			
		a	b	c	d
	3 h	14,4	2,9	3,8	79
	18 h 30	5,4	2,3	6,2	86
	3 h	25,8	5,3	7,1	61,8
	5 h	5,2	4	9,4	81,3
	4 h	3,3	2,4	7,8	86,5
	1 h 30	54,6	3,4	0,6	41,4
	8 h	0,7	1,2	11,7	86,2
	7 h	1,2	1,4	10,4	86,4
	7 h	33,3	3,6	1,4	61,6
	23 h	10,1	3	5	81,9
	18 h 30	3,2	2,6	7,4	84,5
	24 h	21	1,7	0,5	75,2
	16 h 30	23,7	1,6	0,4	73
	24 h 30	26,2	1,8	0,2	69,3
	5 h 30	82,5	2,3	-	11,4
	24 h	35,5	1,4	-	61,2
	3 h 30	84,5	0,8	-	14,5
	3 h	63,9	4,1	-	31,9
	3 h	36	19,9	6,3	37,7
	4 h	71,6	2,6	-	25,9
	1 h 30	15,8	7,9	9,1	66,3
	3 h	53,7	3,1	1,2	42
	2 h 30	61,8	3,9	-	33
	22 h	46,8	1,2	-	50,6
<u>sayos comparativos</u>					
	5 h	60,9	16,1	2,3	20,6
	21 h	36,6	21,4	6,7	33,6

- (1) Trietilamina
- (2) Metilato de potasio
- (3) Catalizador: 8 g/mol de cetona no saturada
- (4) Catalizador reciclado
- 5 (5) Catalizador: 2 g/mol de cetonas no saturadas
- (6) Hidrogenación en bomba de PARR
- (7) Dimetilamina
- (8) Dibutilamina
- (9) Tributilamina
- 10 (10) Hidrogenación bajo 4,2 Kg/cm² de hidrógeno
- (11) Terciobutilato de potasio
- (12) Hidrogenación a 50° C. bajo 4,2 Kg/cm² de hidrógeno
- (13) Hidrogenación en autoclave bajo 2,8 Kg/cm² de hidrógeno
- (14) Catalizador: níquel Raney exento de cromo
- 15 (15) Diethylamina.

Se comprueba por la lectura de esta Tabla que el níquel Raney exento de cromo proporciona una baja selectividad y una pequeña velocidad de reacción.

EJEMPLOS 32 a 34

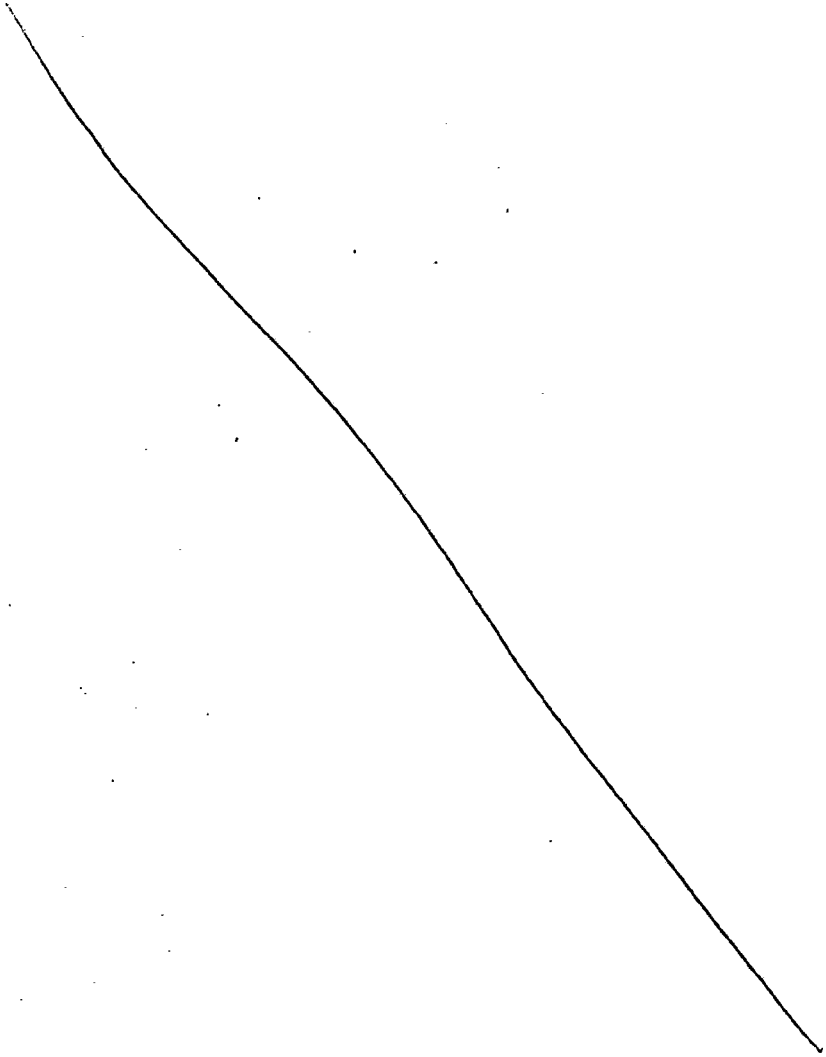
- 20 En un autoclave de acero inoxidable, se carga un mol de una cetona indicada en la Tabla VII siguiente, 3 g. de níquel Raney al cromo, de 70 a 170 ml. de metanol, 5 g. de una solución al 10 % en peso de metilato de potasio en metanol y 5 g. de trietilamina, a continuación se opera como en
- 25 los ejemplos precedentes. Se han obtenido los resultados consignados en la Tabla VII.

TABLA VII

Ejemplos o ensayos comparativos	Enona	Tiempos	% en peso de los productos			
			a	b	c	d
32	metil-6 hepteno-5 ona-2	2 h 30	3,8	0,8	4,4	88,5
		16 h	0,3	-	15,4	82,5
33	(metil-3' buteno-2' il)-2 ciclohexanona	7 h	26,6	2,7	-	69,4
		24 h	4,7	2,8	1,6	89,3
34	fenil, metil-4 penteno-3 ilcetona	2 h 6	21,9	0,7	1,5	72,8
O	metil-4 penteno-3 ona-2	16 h	10	89,3	-	-
P	dimetil-4,7 octeno-6 ona-3	20 h 30	94,7	1,8	0,1	1,6
Q	isopropil-3 metil-6 hepteno-5 ona-2	7 h	93	21	-	2,4
R	dimetil-6,10 undecadig no-5,9 ona-2	6 h	97,8	1,8	0,4	-
		49h(1)	45,5	27,5	2,6	24,4
S	etil-3 metil-6 hepteno-5 ona-2	24 h	49,7	14,8	5,5	27,2
T	fenil-3 metil-6 hepteno-5 ona-2	3 h	92,6	1,1	-	5,9
		23 h 30	38,7	13,3	5,4	41,8
U	alil-2 ciclohexanona	16 h	19,8	80,2	-	-
		20 h	1	98,5	-	0,4

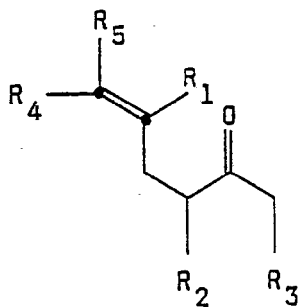
(1) ensayo realizado utilizando cantidades dobles de metanol y de níquel Raney al cromo.

5 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.



REIVINDICACIONES

1a.- Procedimiento para la obtención de alcoholes etilénicos secundarios, caracterizado porque comprende hidrogenar selectivamente cetonas etilénicas de fórmula general:



en la que:

10 . R₁ representa un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, o forma junto con cualquiera de los radicales R₄ y R₅ y los átomos de carbono a los cuales están enlazados un ciclo alifático no saturado,

15 . R₂ representa un átomo de hidrógeno y, cuando R₃ es hidrógeno, un radical metilo, o forma con R₃ y los átomos de carbono que les contienen un ciclo alifático saturado con 6 átomos de carbono,

. R₃ representa hidrógeno y, cuando R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, etilo, fenilo;

. R₄ y R₅ representan radicales alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo que tengan de 1 a 50 átomos de carbono, o R₄ y R₅ forman junto con el átomo de carbono que les porta un ciclo alifático,

efectuándose dicha hidrogenación en presencia:

a) de un catalizador a base de níquel Raney que contenga cromo,

de

b) una base alcalina fuerte tomada del grupo formado por los hidróxidos y los alcoholatos de metales alcalinos derivados de alcoholes que tengan de 1 a 30 átomos de carbono,

c) de un alcohol que tenga de 1 a 2 átomos de carbono.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en presencia de una pequeña cantidad de agua.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se opera en presencia de una base nitrogenada.

4a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el níquel Raney al cromo contiene de 0,5 a 20 % en peso de cromo.

5a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza de 0,5 a 25 % en peso con relación a la acetona de níquel Raney al cromo.

6a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la presión está comprendida entre 1 Kg/cm² y 14 Kg/cm².

7a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 5 y 200° C.

8a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el alcohol es el metanol.

9a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la base alcalina es el hidróxido de potasio.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la base alcalina es el metilato de potasio.

5 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la cetona es la dimetil-3,6 hepteno-5 ona-2, la metil-7 octeno-6 ona-3, la metil-6 hepteno-5 ona-2, la [metil-3' buteno-2' il]-2 ciclohexanona, la fenil, metil-4 penteno-3-il cetona.

10 12ª.- Procedimiento para la obtención de alcoholos etilénicos secundarios, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

15 RHONE-POULENC INDUSTRIES

J. M. GÓMEZ AGUDO Y COMPA
P. P. Firmado: J. Suarez Diaz

20 SET 1977

20