

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

MNL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

17 ABRIL 1978

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	468882	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	17 ABRIL 1.978		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07B; C07D; B01J		

64	TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO EN FASE LIQUIDA PARA LA HIDROGENACION DE ACETALES O CETALES DE HIDROCARBUROS ORGANICOS.	

71	SOLICITANTE (S)
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
135 East 42nd Street, New York, New York 10017 ESTADOS UNIDOS	

72	INVENTOR (ES)
Lewis William Watts, Jr., de nacionalidad estadounidense.	

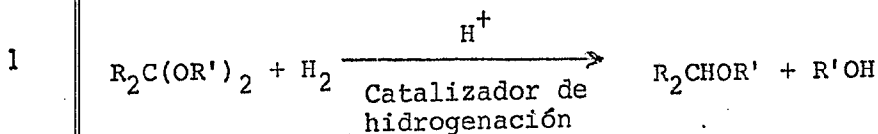
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.	

1           Esta invención se refiere a un procedimiento mejora-  
do para la hidrogenolisis de acetales y cetales de hidrocar-  
buros orgánicos, utilizando un nuevo sistema catalítico.

5           La hidrogenolisis de acetales y cetales de hidrocarbu-  
ros orgánicos se ha realizado hasta ahora empleando cantida-  
des estequiométricas de compuestos de haloalquilaluminio o  
mezclas de haluros de aluminio e hidruro de litio y alumi-  
nio. La naturaleza extraordinariamente inflamable de estos  
10           reactivos es bien conocida. El método de hidrogenolisis de  
cetales con  $AlX_3-LiAlH_4$  implica la formación de trihidruro  
de aluminio,  $AlH_3$ , un compuesto peligroso. Aunque existen  
alternativas conocidas de los procesos de hidrogenolisis,  
15           estos procesos dan lugar a la formación de subproductos in-  
deseables y producen bajos rendimientos. Además, la hidro-  
genolisis catalítica de los acetales y cetales de hidrocar-  
buros orgánicos no tiene lugar sobre la mayoría de los cata-  
lizadores de hidrogenación en las condiciones de hidrogena-  
ción normales, incluso a temperaturas y presiones relativa-  
mente altas.

20           Un informe encontrado en la bibliografía describe la  
hidrogenolisis catalítica de ciertos cetales a temperaturas  
y presiones moderadas: Howard, W.L. y J.H. Brown, Jr., J.  
Org.Chem., 26, 1026 (1961). Estos autores observan que el  
rodio es el catalizador de hidrogenolisis de elección, el  
25           paladio es mucho menos conveniente mientras que el platino  
y el rutenio resultan esencialmente inactivos. Los cetales  
estudiados por Howard y Brown eran sencillos derivados alqui-  
licos y por lo tanto los productos eran éteres y alcoholes  
sencillos, produciéndose la reacción indicada a continua-  
30           ción:



5 donde los grupos R son, con una excepción, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> para proporcionar el ion hidrógeno. Se utilizaban ácidos de Bronsted, como cloruro de hidrógeno. Estos procedimientos requerían importantes cantidades de ácido.

10 Resulta un procedimiento mejorado para la hidrogenolisis de acetales y cetales de hidrocarburos orgánicos cuando la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador constituido esencialmente por un haluro de un elemento del Grupo III A y un catalizador de hidrogenación de platino o rodio sobre soporte. De acuerdo con esta invención, puede utilizarse simultáneamente una combinación de ambos catalizadores sobre soporte. El procedimiento se practica a una temperatura de unos -15°C a unos 125°C y a una presión de unas 50 psia a 2000 psia (3,5 a 140 kg/cm<sup>2</sup> absolutos). Los productos de reacción deseados formados en la reacción son iguales a los producidos por los procedimientos de la técnica anterior que acabamos de describir y en general son éteres, alcoholes o hidroxieéters cuando hay presente en el acetal o cetal una estructura de dioxolano. Se sabe que los éteres son útiles como disolventes, los alcoholes tienen muchas aplicaciones conocidas y los hidroxieéters son útiles como iniciadores de la reacción con epóxidos para formar agentes tensoactivos.

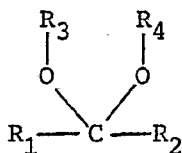
25 Un objeto de esta invención es proporcionar un sistema catalítico mejorado para la hidrogenolisis de acetales y cetales de hidrocarburos orgánicos.

30 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la hidrogenolisis de acetales y ce-

1           tales de hidrocarburos orgánicos mediante la provisión de  
un nuevo catalizador para estos procedimientos, donde la  
reacción transcurre a temperaturas relativamente bajas.

5           Otro objeto de esta invención es proporcionar una reac-  
ción mejorada de hidrogenolisis empleando un catalizador  
mejorado que no requiere el uso de compuestos tan peligrosos  
como el hidruro de litio y aluminio o los compuestos de halo-  
alquilaluminio.

10           Los acetales y cetales de hidrocarburos orgánicos sus-  
ceptibles de reaccionar en el procedimiento de esta inven-  
ción pueden ser definidos por la fórmula general:



15           donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos hidrocarburo orgánico, es-  
pecialmente hidrocarburos acíclicos, alicíclicos o aromáti-  
cos que pueden estar sustituidos con otros grupos funciona-  
les como haluro, hidroxilo, carbonilo y similares, que no  
interfieren con la reacción de hidrogenolisis. Dentro de  
20           esta invención está incluido el hecho de que  $R_3$  y  $R_4$  sean  
miembros de un anillo común dando lugar a una estructura  
dioxolánica. Cuando el material de alimentación es un ace-  
tal,  $R_1$  o  $R_2$  es hidrógeno.

25           En la práctica habitual de esta invención,  $R_1$  será  
un hidrocarburo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono; un  
compuesto cíclico como, por ejemplo, ciclohexano; o un com-  
puesto aromático como, por ejemplo, benceno, tolueno, xile-  
no y similares. Normalmente  $R_2$  será hidrógeno o un grupo  
alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y similares pe-  
30           ro también puede haber presentes radicales orgánicos con un

1 mayor número de átomos de carbono sin afectar adversamente  
a la práctica del procedimiento de esta invención. Habitual-  
mente,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilo de 1 a unos 10 átomos de  
5 carbono o forman parte de una estructura cíclica común como,  
por ejemplo, un dioxolano. En este último caso,  $R_3$  y  $R_4$  uni-  
dos representan el resto hidrocarbonado de etilenglicol,  
1,2-propilenglicol, 2,3-butilenglicol y similares. Natural-  
mente, cualquiera de los grupos orgánicos anteriores puede  
10 estar sustituido con grupos funcionales que no interfieran  
con el ataque sobre en enlace C-O durante el proceso de hi-  
drogenolisis.

Los acetales y cetales de hidrocarburos orgánicos se  
mezclan y hacen reaccionar con hidrógeno, en presencia del  
nuevo sistema catalítico de esta invención, en condiciones  
15 de reacción sencillas, para formar los correspondientes alco-  
holes, éteres o éter-alcoholes. El sistema catalítico de  
esta invención está constituido esencialmente por: (1) un  
haluro de un elemento del Grupo III A del Sistema Periódico  
y (2) un catalizador de hidrogenación de platino o rodio  
20 sobre soporte. En la práctica del procedimiento de esta in-  
vención pueden estar presentes simultáneamente estos dos úl-  
timos y ello es preferido.

El primer componente es un haluro de un elemento del  
25 Grupo III A. Los elementos del Grupo III A útiles en la prác-  
tica de esta invención son el boro, el aluminio, el galio,  
el indio y el talio, siendo especialmente preferidos el bo-  
ro y el aluminio. Son útiles en esta invención los halógenos,  
es decir, flúor, cloro, bromo y yodo, siendo los halógenos  
preferidos el flúor y el cloro. Especialmente preferidos pa-  
30 ra uso como primer componente del sistema catalítico mejora-

1 do son el trifluoruro de boro o el tricloruro de aluminio.  
Para mejorar la introducción de este componente en el siste-  
ma en fase líquida, el haluro puede mezclarse primero con  
un éter, como éter etílico, para formar un eterato líquido,  
5 pero esta etapa es opcional.

El otro componente del sistema cocatalítico especial-  
mente útil en la práctica de esta invención son los catali-  
zadores de hidrogenación de platino y rodio que generalmente  
son muy conocidos por los expertos en este campo. En el sis-  
10 tema catalítico se utiliza uno cualquiera de estos cataliza-  
dores de hidrogenación con soporte o ambos. Son especialmen-  
te preferidos para uso en el sistema cocatalítico de esta  
invención el catalizador de hidrogenación constituido por  
platino sobre carbón, que contiene un 5 % de platino sobre  
15 un soporte de carbón y el rodio sobre alúmina, que contiene  
habitualmente alrededor del 0,5 % en peso de rodio. Natural-  
mente, también son útiles como materiales de soporte para  
el catalizador de hidrogenación de platino o rodio otros  
soportes muy conocidos como vidrio, sílice, carborundo, cir-  
20 conia y similares. Aunque la cantidad de metal presente en  
el soporte no es crítica, esta cantidad debe tenerse en cuen-  
ta al ajustar las proporciones relativas de los dos componen-  
tes del sistema cocatalítico como se discutirá más adelante.  
Naturalmente, además de los componentes antes mencionados,  
25 pueden utilizarse otros materiales en combinación con ellos,  
sin apartarse de los límites de esta invención.

El sistema cocatalítico que constituye la mejora de  
esta invención está presente en la reacción en fase líquida  
en una cantidad catalítica para que se produzca la hidrogeno-  
30 lisis. Preferiblemente, el sistema catalítico se encuentra en

1 proporciones de alrededor del 1 al 20 % en peso, calculada  
sobre el peso del acetal o cetal del hidrocarburo orgánico  
cargado en el reactor, y preferiblemente alrededor del 5 al  
5 18 % en peso. Al determinar la cantidad de sistema catalíti-  
co a utilizar, por razones de sencillez, se considera que el  
catalizador de hidrogenación con soporte incluye el peso del  
soporte propiamente dicho, haciendo así más sencilla la de-  
terminación operativa de las cantidades. Naturalmente, cuan-  
do el catalizador con soporte contiene cantidades menores o  
10 mayores de platino o rodio, como puede ocurrir, la cantidad  
de sistema catalítico utilizada puede ser fácilmente ajusta-  
da dentro de los parámetros antes mencionados. El peso del  
haluro del metal del Grupo III A no incluye ningún material,  
como éter dietílico, utilizado para facilitar la introduc-  
15 ción del haluro en la mezcla de reacción.

Dentro del sistema catalítico propiamente dicho,  
alrededor del 1 al 50 % en peso está constituido por el ha-  
luro del elemento del Grupo III A y, correspondientemente,  
alrededor del 99 al 50 % en peso está constituido por el ca-  
20 talizador de hidrogenación con soporte. Las cantidades rela-  
tivas de los componentes activos del sistema catalítico de  
esta invención incluyen el soporte para acomodar los catali-  
zadores comerciales de platino y rodio que pueden contener  
cantidades variables de platino o rodio y son fácilmente  
25 ajustadas dentro de los parámetros citados. Las cantidades  
de catalizador con soporte pueden incluir ambos cataliza-  
dores de platino y rodio en el mismo sistema. Naturalmente,  
si hubiera que incorporar otros portadores y similares en  
el sistema catalítico e introducirlos junto con él en la  
30 mezcla de reacción, los porcentajes anteriores deben tener-

1 se encuentra para establecer las proporciones de los ingredientes activos del catalizador propiamente dicho, es decir, el haluro y el catalizador de hidrogenación con soporte.

5 Aunque no es necesario, es preferible que la reacción de hidrogenolisis transcurra en presencia de disolventes hidrocarbonados inertes como ciclohexano y similares. Aunque pueden utilizarse otros disolventes, generalmente hidrocarburos, que son líquidos en las condiciones de reacción y no son susceptibles de hidrogenolisis apreciable, se prefieren los que acabamos de citar. Naturalmente, el disolvente contribuye a la marcha de la reacción pero generalmente no forma parte de ella.

10 El uso del sistema catalítico antes descrito en la reacción de hidrogenolisis de acetales y cetales de hidrocarburos orgánicos permite operar dicha reacción en condiciones relativamente sencillas. Las temperaturas a las cuales puede efectuarse la reacción de hidrogenolisis oscilan aproximadamente entre -15 y 125°C, siendo preferido un intervalo de 0 a 70°C. Un intervalo de temperatura especialmente preferido para la reacción es alrededor de 10 a 30°C. La reacción puede efectuarse a una presión de unas 50 a 2000 psia (3,5 a 140 kg/cm<sup>2</sup> absolutos) y preferiblemente alrededor de 900 a 1200 psia (6,3 a 84 kg/cm<sup>2</sup> absolutos) para mantener el sistema de reacción en fase líquida.

25 En las condiciones descritas, el tiempo de la reacción puede variar como es natural. Sin embargo, se ha encontrado que bajo las condiciones preferidas, es decir, alrededor de 0 a 70°C y de unas 900 a unas 1200 psia (6,3 a 84 kg/cm<sup>2</sup> absolutos), la reacción se produce en unas 2 a 3 horas. Es sabido que las velocidades de reacción varían con las di-

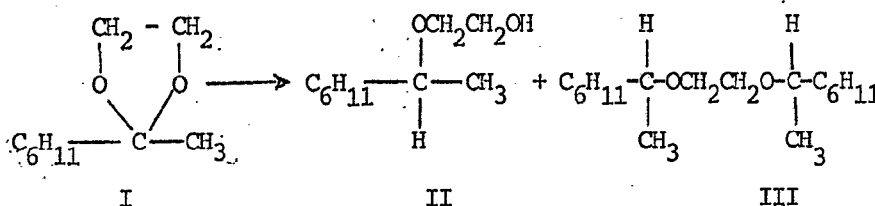
30

1 ferentes temperaturas y presiones dentro de los límites es-  
tablecidos en esta invención y pueden resultar tiempos mayo-  
res o menores al cambiar las condiciones.

5 El procedimiento mejorado de esta invención será  
descrito en lo que sigue con más detalle mediante el uso  
de ejemplos específicos que se dan con fines ilustrativos y  
no limitativos.

EJEMPLO 1

10 En un autoclave de acero inoxidable de 300 ml de ca-  
pacidad, provisto de un calentador eléctrico y un agitador,  
se introduce una mezcla de 100,0 g de 2-hexil-2-metil-1,3-  
dioxolano y 9,5 g de eterato de trifluoruro de boro (forma-  
do por adición de 1,5 g de BF<sub>3</sub> a 8,0 g de éter etílico y  
mezclando), con 4,0 g de un catalizador de hidrogenolisis  
15 de platino al 5 % en peso sobre carbón y 4,0 g de cataliza-  
dor de rodio al 0,5 % en peso sobre alúmina. Después de pre-  
surizar el autoclave a 1000 psig (70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos)  
con hidrógeno, la mezcla resultante se calienta a unos 70°C  
durante 2,5 horas. Filtrando la mezcla de reacción cruda se  
20 obtiene un filtrado que, por espectroscopía de RMN, análisis  
infrarrojo y análisis cromatográfico de gas-líquido resulta  
contener el correspondiente 2-(sec-octiloxi)etanol, II, y  
éter bis(sec-octílico) de etilenglicol, III, demostrando  
que la hidrogenación del 2-hexil-2-metil-1,3-dioxolano de  
25 acuerdo con esta invención da lugar a la formación de los  
productos II y III como sigue:



1

EJEMPLO 2

5

Este ejemplo, utilizando un procedimiento de la técnica anterior para la hidrogenolisis del compuesto de dioxolano empleado en el Ejemplo 1, se realizó para formar 2-(sec-octiloxi)etanol, II, para ser utilizado como patrón de cromatografía de gas-líquido en el análisis de los compuestos resultantes de la práctica del procedimiento mejorado de esta invención.

10

En un matraz de tres bocas provisto de agitador mecánico, termómetro, embudo de decantación, refrigerante de agua y entrada de nitrógeno, se introducen 60,5 g de cloruro de aluminio anhidro y 130 cc de éter dietílico anhidro.

15

Mientras se enfría con un baño de sal y hielo se agrega una suspensión de 4,17 g de hidruro de litio y aluminio en 125 cc de éter dietílico. A la mezcla anterior contenida en el matraz de tres bocas se añade, en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad tal que se produce reflujo, una solución de 37,8 g del dioxolano del Ejemplo 1 en 50 cc de éter dietílico.

20

Una vez completada la adición, la mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas a la presión atmosférica y después se enfría. Se añaden otros 100 ml de éter dietílico saturado de agua seguido primero de 20 ml de agua y después de 250 ml de  $H_2SO_4$  al 10 % en peso y finalmente 100 ml de agua.

25

Se separan las capas y la capa inferior se extrae tres veces con éter dietílico. Después los extractos se combinan con la capa superior, se lavan con bicarbonato sódico saturado, se secan sobre sulfato magnésico, se filtran y destilan. Se demuestra que el material que hierve a 92-95°C (1,7 mm Hg)

30

es el 2-(sec-octiloxi)etanol, II, del Ejemplo 1 (RMN e infrarrojo), obteniéndose 34,8 g lo que representa un rendimiento

1 to del 91 %. El punto de ebullición indicado en la bibliografía es 99-100°C a una presión de 4 mm Hg. Este material se utiliza después como "patrón" de la cromatografía de gas-líquido en los experimentos descritos más adelante.

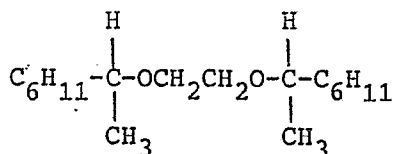
5 EJEMPLO 3

Este ejemplo pertenece a esta invención e incluye el aislamiento del éter bis(sec-octílico) de etilenglicol, III, para uso como patrón en cromatografía de gas-líquido. En un autoclave de acero inoxidable de 300 ml se introduce una mezcla constituida por 70,0 g de 2-hexil-2-metil-1,3-dioxolano, I, 5,2 g de trifluoruro de boro, 80 ml de ciclohexano, 4,0 g de platino (5 % en peso) en carbón y 4,0 g de rodio en alúmina (0,5 % en peso de Rh). Después de agregar 80 ml de ciclohexano, la vasija se presuriza a 950 psig (66 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno, represurizando a 950 psig (66 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno cuando sea necesario. La reacción se prosigue durante 2,75 horas, durante las cuales la temperatura de reacción oscila entre 15 y 19°C. Filtrando la mezcla de reacción cruda se obtiene una solución homogénea que, por análisis cromatográfico de gas-líquido, resulta contener 10 % de material de partida sin reaccionar, 14 % del 2-(sec-octiloxi)etanol, II, y 43 % de un compuesto con un tiempo de retención considerablemente mayor.

25 Este compuesto desconocido tiene un punto de ebullición de aproximadamente 130°C a menos de 0,3 mm Hg. Basándose en los datos de la resonancia magnética nuclear y del espectro infrarrojo y en la determinación del peso molecular (con un peso molecular calculado de 322 y encontrado de 304), este material recibió la estructura de un alcoxi-

30

1 éter, III, mostrada a continuación. Este producto sirvió como "patrón" de cromatografía de gas-líquido en los experimentos descritos.



EJEMPLO 4

10 Este ejemplo ilustra el procedimiento mejorado de esta invención. En un autoclave de acero inoxidable de 300 ml de capacidad se introduce una mezcla de 90 g de 2-hexil-2-metil-1,3-dioxolano, 3,5 g de catalizador de platino al 5 % en peso en carbón y 3,5 g de catalizador de rodio al 0,5 % en peso en alúmina. Después de agregar una solución de 1,5 g de trifluoruro de boro en 8,0 g de éter dietílico (eterato de

15 trifluoruro de boro), el reactor se presuriza con hidrógeno a 1000 psig (70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). Durante un periodo de 2,0 horas, el autoclave se represuriza a 1000 psig (70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno cuando es necesario, mientras la temperatura de reacción se mantiene a 14°C. El análisis

20 espectral por RMN e IR establece la presencia del alquiloalcohol deseado, II, y el alquiloéter, III, en la mezcla de reacción cruda. El análisis cromatográfico de gas-líquido indica que el producto crudo está constituido por

25 24 % en peso de dioxolano sin reaccionar, 23 % en peso del alcohol II y 27 % en peso del éter III.

EJEMPLO 5

30 Este ejemplo ilustra el procedimiento de esta invención cuando se utiliza uno de los catalizadores de hidrogenación con soporte en el sistema catalítico. Repitiendo el procedimiento experimental empleado en el ejemplo anterior, se

1           tratan 50,0 g del dioxolano del Ejemplo 1, 3,0 g de un cata-  
          lizador de platino al 5 % en peso en carbón y eterato de tri-  
5           fluoruro de boro con hidrógeno a 1200 psig (84 kg/cm<sup>2</sup> mano-  
          métricos) y a 0-10°C, durante 3 horas. El análisis cromato-  
          gráfico de gas-líquido del producto crudo establece la pre-  
          sencia de 44,7 % en peso de dioxolano sin reaccionar, 20,9 %  
          del alcohol II y 15,7 % del éter III.

EJEMPLO 6

10           Este ejemplo demuestra que no se produce hidrogenoli-  
          sis en ausencia de hidrógeno o en presencia de un sistema  
          catalítico que incluye un catalizador de rutenio sobre alú-  
          mina. Después de cargar un autoclave de acero inoxidable de  
          300 ml de capacidad con 50,0 g de dioxolano, I, 9,6 g de  
15           eterato de trifluoruro de boro, 4,0 g de catalizador de pla-  
          tino al 5 % en peso en carbón y 4,0 g de catalizador de ru-  
          tenio sobre alúmina, la mezcla se deja en reposo durante la  
          noche a la temperatura ambiente y después se "agita" a 6-9°C  
          durante 3 horas. La cromatografía de gas-líquido establece  
          la ausencia del alcohol II y del éter III del Ejemplo 1 en  
20           el efluente crudo del reactor.

EJEMPLO 7

25           Este ejemplo demuestra que no se produce reacción  
          si se emplea ácido acético en lugar del haluro del catali-  
          zador de esta invención. En un autoclave de acero inoxida-  
          ble de 300 ml se introducen 20,0 g de 2-hexil-2-metil-1,3-  
          dioxolano, I, 50 ml de ácido acético y 3,0 g de cataliza-  
          dor de platino al 5 % en peso en carbón. Después de presu-  
          rizar el autoclave a 1200 psig (84 kg/cm<sup>2</sup> manométricos)  
          con hidrógeno, el contenido de la vasija a presión se ca-  
30           lienta a 250°C durante un periodo de 3,5 horas aproxima-

1 mente. La cromatografía de gas-líquido del material resultante indica la ausencia del alcohol II y del éter III, producidos en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 8

5 Este ejemplo demuestra que no se produce ninguna reacción si se emplea un catalizador de hidrogenación de níquel en lugar del catalizador de hidrogenación con soporte de esta invención. En la forma descrita en el ejemplo anterior, se introduce en un autoclave de 300 ml. una mezcla de 50,0 g del dioxolano del Ejemplo 7, 3,0 g de eterato de trifluoruro de boro y 5,0 g de un catalizador de hidrogenación de níquel, se presuriza a 1300 psig (91 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno y se agita a 14-15°C durante 2,0 horas. El análisis de la mezcla de reacción cruda por cromatografía de gas-líquido indica que no se ha formado ni el alcohol II ni el éter III del Ejemplo 1.

EJEMPLO 9

15 Este ejemplo demuestra que no se produce ninguna reacción cuando se emplea un catalizador de hidrogenación de rutenio sobre soporte en lugar del catalizador con soporte de esta invención. En la forma descrita en el Ejemplo 1, se mezclan y hacen reaccionar 50,0 g del dioxolano del Ejemplo 1 y 2,0 g de eterato de trifluoruro de boro bajo 1200 psig (84 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) de hidrógeno, en presencia de 3,0 g de un catalizador de hidrogenación de rutenio sobre alúmina, a 28-30°C, durante 2,5 horas aproximadamente. Basándose en el análisis cromatográfico de gas-líquido de la mezcla de reacción cruda, ni el alcohol II ni el éter III del Ejemplo 1 son productos de esta reacción.

EJEMPLO 10

Este ejemplo pone de manifiesto el empleo de  $\text{AlCl}_3$  como cocatalizador en la práctica de esta invención. A una mezcla de 50,0 ml del dioxolano empleado en los ejemplos anteriores, 3,0 g de platino al 5 % en peso en carbón y 3,0 g de rodio al 0,5 % en peso en alúmina, en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml, se añaden aproximadamente 0,2 g de tricloruro de aluminio anhidro. La mezcla resultante se agita bajo 1200 psig ( $84 \text{ kg/cm}^2$  manométricos) de hidrógeno durante 2,0 horas a  $13-15^\circ\text{C}$ . La cromatografía de gas-líquido establece la presencia del alcohol II y del éter III del Ejemplo 1.

EJEMPLO 11

Este ejemplo demuestra que no se produce ninguna reacción en ausencia de hidrógeno incluso en presencia de  $\text{AlCl}_3$ . Agitando una mezcla de 20,0 ml del dioxolano del Ejemplo 1 como la utilizada en los ejemplos anteriores en aproximadamente 0,5 g de cloruro de aluminio a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica, se obtiene un líquido turbio que, por cromatografía de gas-líquido, resulta no contener ni el alcohol II ni el éter III.

EJEMPLO 12

Este ejemplo demuestra que no se produce ninguna reacción cuando se emplea tetracloruro de estaño en lugar del haluro del sistema catalítico de esta invención. Sometiendo una mezcla de 50,0 g del dioxolano empleado en el Ejemplo 1, 2,0 g de tetracloruro de estaño, 4,0 g de platino al 5 % en peso en carbón, 4,0 g de rodio al 0,5 % en peso en alúmina y 10 ml de ciclohexano, en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml, sometido a una presión de hidrógeno de

1 1100 psig ( $77 \text{ kg/cm}^2$  manométricos), y temperaturas de hasta  
74°C durante un periodo de 3 horas, no se consigue la forma-  
ción del alcohol deseado II ni del éter III, según demuestra  
la cromatografía de gas-líquido del contenido del reactor.

5 EJEMPLO 13

Este ejemplo demuestra que no se produce ninguna reac-  
ción cuando se emplea cloruro de cinc en lugar del haluro  
en el cocatalizador de esta invención. Empleando procedimien-  
tos y condiciones de reacción idénticos a los del Ejemplo 12,  
10 se sustituye el tetracloruro de estaño por cloruro de cinc,  
obteniéndose los mismos resultados. No se detectan ni el  
alcohol II ni el éter III producidos en el Ejemplo 1 por  
cromatografía de gas-líquido.

15 EJEMPLO 14

Este ejemplo demuestra que no se produce ninguna reac-  
ción cuando se emplea HCl en lugar del haluro, incluso en  
presencia de varios catalizadores de hidrogenolisis. Una  
mezcla de 50 g del dioxolano del Ejemplo 1, una pequeña can-  
tidad de HCl y 1 g de cada uno de los catalizadores con so-  
20 porte de renio, rodio, rutenio, platino y paladio, se some-  
te a una presión de hidrógeno de aproximadamente 1200 psig  
( $84 \text{ kg/cm}^2$  manométricos) durante 2,0 horas a 12-14°C. Los  
datos cromatográficos de gas-líquido establecen la ausencia  
del alcohol II y del éter III.

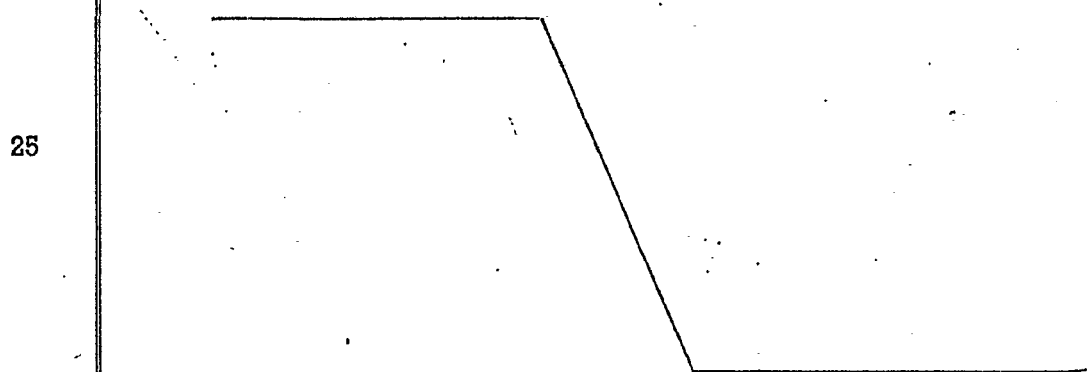
25 La Tabla I contiene los resultados de los Ejemplos 1  
a 14 para poner de manifiesto los sorprendentes resultados  
conseguidos empleando el sistema catalítico de esta inven-  
ción, en las condiciones de reacción del procedimiento mejo-  
rado de la misma, en comparación con otros catalizadores que  
30 podrían parecer igualmente apropiados. El siguiente ejemplo

1 demuestra la aplicabilidad general del procedimiento mejorado de esta invención a la hidrogenolisis de un acetal de un hidrocarburo orgánico.

EJEMPLO 15

5 En un autoclave de acero inoxidable de 300 ml se introduce una mezcla de 100 g de heptildioxolano, 12,0 g de eterrato de trifluoruro de boro y 5,0 g de un catalizador de hidrogenación de platino al 1,0 % en carbón. El autoclave se presuriza a 1200 psig (84 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con hidrógeno a la temperatura ambiente y se agita a 31-33°C durante 10 2 horas. Durante este periodo de tiempo desciende la presión de hidrógeno, indicando que se está produciendo la reacción de hidrogenolisis como en el Ejemplo 1.

15 Los ejemplos anteriores pueden repetirse con éxito similar empleando otros acetales y cetales genérica y específicamente descritos en lugar de los empleados en estos ejemplos. Como resultará evidente a los expertos en este campo, pueden introducirse diversas modificaciones de esta invención a la luz de la discusión y descripción aquí establecidas sin apartarse del espíritu o alcance de la misma. 20



30

TABLA I

Ej. No.	H <sub>2</sub> pre- sente	Tempera- tura, °C	Presión, psig (kg/cm <sup>2</sup> )	Tiempo, horas	Acido de Bronsted	Catalizador de hidrogenación	Cocatalizador	Productos (II) y (III) presentes	Carga sin reac- cionar, % en peso
1	sf	70	1000 (70)	2,5		(1) y (2)	BF <sub>3</sub>	sf	-
2	sf	15-20°C	0	2,0		-	AlCl <sub>3</sub> *	III	-
3	sf	15-19°C	950 (66)	2,75		(1) y (2)	BF <sub>3</sub>	sf	10 %
4	sf	14°C	1000 (70)	2,0		(1) y (2)	-	sf	-
5	sf	0-10°C	1200 (84)	2,0		(1)	BF <sub>3</sub>	sf	44,7 %
6	no	(1) ~18°C (2) 6-9°C	0	(1) 6,0+ (2) 3,0		(1), Ru so- bre alúmina	BF <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
7	sf	250°C	1200 (84)	3,5	ácido acético	(1)	-	no	~ 100,0 %
8	sf	14-15°C	1300 (91)	2,0		níquel	BF <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
9	sf	28-30°C	1200 (84)	2,25		Ru sobre alú- mina	BF <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
10	sf	13-15°C	1200 (84)	2,0		(1) y (2)	AlCl <sub>3</sub>	sf	-
11	no	~18°C	0	1,0		-	AlCl <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
12	sf	0 a 74°C	1100 (77)	3,0		(1) y (2)	SnCl <sub>4</sub>	no	~ 100,0 %
13	sf	0 a 74°C	1100 (77)	3,0		(1) y (2)	ZnCl <sub>2</sub>	no	~ 100,0 %
14	sf	12-14°C	1200 (84)	2,0	HCl	(1) y (2)**	-	no	~ 100,0 %

(1) platino sobre carbón

(2) rodio sobre alúmina

\* también LiAlH<sub>4</sub>

\*\* también renio, rutenio y paladio.

TABLA I

	Ej.	H <sub>2</sub> presente	Temperatura, °C	Presión, psig (kg/cm <sup>2</sup> )	Tiempo, horas	Acido de Bronsted	Catalizador de hidrogenación
1	1	sí	70	1000 (70)	2,5		(1) y (2)
5	2	sí	15-20°C	0	2,0		-
	3	sí	15-19°C	950 (66)	2,75		(1) y (2)
	4	sí	14°C	1000 (70)	2,0		(1) y (2)
	5	sí	0-10°C	1200 (84)	2,0		(1)
10	6	no	(1) ~18°C (2) 6-9°C	0	(1) 6,0+ (2) 3,0		(1), Ru sobre alúmina
	7	sí	250°C	1200 (84)	3,5	ácido acético	(1)
	8	sí	14-15°C	1300 (91)	2,0		níquel
	9	sí	28-30°C	1200 (84)	2,25		Ru sobre alúmina
	10	sí	13-15°C	1200 (84)	2,0		(1) y (2)
15	11	no	~18°C	0	1,0		-
	12	sí	0 a 74°C	1100 (77)	3,0		(1) y (2)
	13	sí	0 a 74°C	1100 (77)	3,0		(1) y (2)
	14	sí	12-14°C	1200 (84)	2,0	Hcl	(1) y (2)**

20 (1) platino sobre carbón

(2) rodio sobre alúmina

\* también LiAlH<sub>4</sub>

\*\* también renio, rutenio y paladio.

25

30

TABLA I

(kg/cm <sup>2</sup> )	Tiempo, horas	Acido de Bronsted	Catalizador de hidrogenación	Cocatalizador	Productos (II) y (III) presentes	Carga sin reaccionar, % en peso
)	2,5		(1) y (2)	BF <sub>3</sub>	sí	-
	2,0		-	AlCl <sub>3</sub> *	III	-
)	2,75		(1) y (2)	BF <sub>3</sub>	sí	10 %
)	2,0		(1) y (2)	-	sí	-
)	2,0		(1)	BF <sub>3</sub>	sí	44,7 %
	(1) 6,0+ (2) 3,0		(1), Ru sobre alúmina	BF <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
)	3,5	ácido acético	(1)	-	no	~ 100,0 %
)	2,0		níquel	BF <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
)	2,25		Ru sobre alúmina	BF <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
)	2,0		(1) y (2)	AlCl <sub>3</sub>	sí	-
	1,0		-	AlCl <sub>3</sub>	no	~ 100,0 %
)	3,0		(1) y (2)	SnCl <sub>4</sub>	no	~ 100,0 %
)	3,0		(1) y (2)	ZnCl <sub>2</sub>	no	~ 100,0 %
)	2,0	Hcl	(1) y (2)**	-	no	~ 100,0 %

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento en fase líquida para la hidrogeno-  
nolisis de acetales o cetales de hidrocarburos orgánicos  
para producir los correspondientes éteres, alcoholes o hidro-  
xiéteres, en presencia de un catalizador, cuyo procedimien-  
to se caracteriza por:

10 mezclar y hacer reaccionar el acetal o cetal con hidró-  
geno a una temperatura comprendida aproximadamente entre  
-15°C y 125°C y a una presión de unas 50 a unas 2000 psia  
(3,5 a 140 kg/cm<sup>2</sup> absolutos), en presencia de una cantidad  
catalítica de un catalizador constituido esencialmente por:

15 (1) un haluro de un elemento del Grupo III A y  
(2) un catalizador de hidrogenación de platino o rodio sobre  
soporte o una combinación de ambos.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, carac-  
terizado porque la temperatura es de 0 a 70°C aproximadamen-  
te y la presión es de 900 a 1200 psia (63 a 84 kg/cm<sup>2</sup> abso-  
lutos) aproximadamente.

25 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2,  
caracterizado porque el catalizador se encuentra en una pro-  
porción de alrededor del 1 al 20 % en peso, calculada sobre  
el peso del acetal o cetal cargado.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, carac-  
terizado porque el catalizador se encuentra presente en una  
proporción alrededor del 5 al 18 % en peso, calculada sobre  
el peso del acetal o cetal cargado.

30 5. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-  
tes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador es-

1 tá constituido esencialmente por:

- (1) alrededor de 1 a 50 % en peso de un haluro de un elemento del Grupo III A y
- (1) correspondientemente, alrededor del 50 al 99 % en peso de un catalizador de hidrogenación de platino o rodio sobre soporte o de una combinación de ambos.

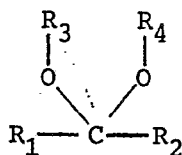
5 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el haluro es tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro.

10 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación con soporte es platino sobre carbón.

15 8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación con soporte es rodio sobre alúmina.

9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación con soporte incluye platino sobre carbón y rodio sobre alúmina.

20 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los acetales y cetales responden a la fórmula general:



30 donde R<sub>1</sub> es un grupo hidrocarburo alquílico que puede estar sustituido, de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo alicíclico o aromático que puede estar sustituido; R<sub>2</sub> es hidrógeno un grupo alquilo inferior que puede estar sustituido, de 1 a 4 átomos de carbono y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son grupos

1 alquilo que pueden estar sustituidos, de 1 a 10 átomos de  
carbono o forman parte de una estructura cíclica común.

5 ll.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita  
por: UN PROCEDIMIENTO EN FASE LIQUIDA PARA LA HIDROGENA-  
CION DE ACETALES O CETALES DE HIDROCARBUROS ORGANICOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva, que consta de ventiuna pági-  
na mecanografiadas.

10

Madrid, 17 Abril 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30