

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 21 478.538	10 A1
	23 FECHA DE PRESENTACION 12-Marzo-1.979	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 78/02694	32 FECHA 13-3-78	33 PAIS Holanda
--	---------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C 33/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALCOHOLES  $\alpha$  -  $\beta$  INSATURADOS".

71 SOLICITANTE (S)  
STAMICARBON B.V. (2974 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)  
Jozef Marie Andreas Dautzenberg, Joannes Maria Cornelis Antonius Mulders y Petrus Antonius Maria Juliana Stijfs

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.385)  
MCS/.

POOR QUALITY

El invento se refiere a un procedimiento para preparar alcoholes  $\alpha$ - $\beta$  insaturados por hidrogenación catalítica en fase líquida del aldehído correspondiente al alcohol deseado. Los alcoholes de este tipo son de importancia práctica como materiales de partida en la industria de sabores y fragancias.

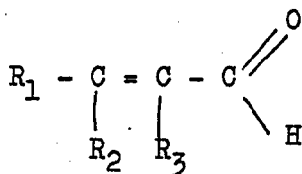
Cuando se hidrogena un aldehído  $\alpha$ - $\beta$  insaturado para preparar el alcohol correspondiente, la hidrogenación debe efectuarse preferiblemente de modo que no ocurra una hidrogenación, o tan pequeña como sea posible, en el doble enlace en cuestión. Para conseguir esto, se han propuesto diversos catalizadores para esta hidrogenación. El catalizador recomendado en la memoria de la patente de EE.UU. 3.284.517 es platino sobre carbono con hierro divalente y plata como promotores. De acuerdo con la memoria de la patente británica 1.123.837 es muy adecuado como catalizador platino con un hidróxido alcalino o alcóxido de metal alcalino como promotores. La memoria de la patente de EE.UU. 3.655.777 establece que el platino no es adecuado como catalizador, pero que pueden obtenerse muy buenos resultados como osmio. La memoria de la patente británica 1.439.711 describe el empleo con éxito de un catalizador de platino-cobalto.

Cuando se emplean estos catalizadores conocidos para la hidrogenación preferente de aldehídos  $\alpha$ - $\beta$  insaturados, la cantidad de catalizador requerida es bastante grande y la conversión del aldehído es a menudo incompleta, de modo que los métodos conocidos son económicamente poco atractivos.

El invento proporciona una realización de dicha

hidrogenación en la que puede alcanzarse una conversión completa o virtualmente completa con un consumo de catalizador considerablemente inferior.

El procedimiento de acuerdo con el invento para preparar alcoholes  $\alpha$ - $\beta$  insaturados por hidrogenación catalítica en la fase líquida del aldehído correspondiente al alcohol deseado se caracteriza porque el aldehído de partida tiene la fórmula general siguiente:



en la que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan, independientemente uno de otro, un grupo fenilo que puede estar sustituido con uno o más grupos alcoholo y/o alcoxi, sustituyentes en los cuales el número total de átomos de carbono es como máximo 5, hidrógeno o un grupo alcoholo con 1-10 átomos de carbono, y al menos uno de los grupos  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representa dicho grupo fenilo que puede estar o no sustituido, porque la hidrogenación se efectúa en un medio de reacción que consiste en agua y un disolvente orgánico inmisible en agua, y porque se emplea como promotor un hidróxido de metal alcalino y/o alcóxido de metal alcalino disuelto en el agua.

Ejemplos de aldehídos que son muy adecuados para empleo en el procedimiento de acuerdo con el invento son 3-fenil-2-propenal (aldehído cinámico), 2-n-pentil-3-fenil-2-propenal, 2-n-hexil-3-fenil-2-propenal, 2-metil-3-fenil-2-propenal, 2-fenil-2-pentenal, 2-fenil-2-propenal y 3-p-metoxifenil-2-propenal.

En el procedimiento de acuerdo con el invento

5 pueden emplearse diversos disolventes orgánicos inmisci-  
bles en agua, tal como por ejemplo benceno, xilenos, ciclo-  
pentano, ciclohexano, n-pentano y n-hexano. Se emplea  
preferiblemente tolueno. La relación entre el agua y el  
10 disolvente orgánico puede variar, por ejemplo, entre 0,05  
y 3 gramos de agua por gramo de disolvente orgánico. El  
empleo de 0,2-1 gramo de agua por gramo de disolvente or-  
gánico es particularmente adecuado. La cantidad de disol-  
vente orgánico por gramo de aldehído que ha de convertir-  
se puede elegirse dentro de amplios límites, por ejemplo  
entre 0,25 y 20 gramos, preferiblemente entre 0,5 y 5 gra-  
mos de disolvente orgánico por gramo de aldehído que ha  
de convertirse.

15 El catalizador puede ser cualquiera de los cata-  
lizadores de platino que son bien conocidos en hidrogena-  
ción, por ejemplo en una cantidad que corresponde a 0,03-  
5 miligramos, preferiblemente 0,05-2 miligramos, de pla-  
tino por gramo de aldehído que ha de convertirse.

20 La cantidad de hidróxido de metal alcalino y/o  
alcóxido de metal alcalino disuelta en agua asciende a  
por ejemplo 0,1-0,7 moles, preferiblemente 0,2-0,5 moles,  
por 100 gramos de agua.

25 En la hidrogenación de acuerdo con el invento  
la temperatura se elige que no sea demasiado alta. Son  
temperaturas muy adecuadas por debajo de 60°C, preferi-  
blemente entre -5 y 45°C. Naturalmente la temperatura no  
será menor que aquella en la que los sólidos comiencen a  
cristalizar en la fase líquida.

30 La presión de hidrógeno como tal no es crítica.  
Se obtienen generalmente buenos resultados con el empleo

de una presión parcial de hidrógeno entre 500 y 30000 kPa.

Al completar la hidrogenación en el procedimiento de acuerdo con el invento, el medio de reacción líquido puede separarse en una capa orgánica que contiene el producto de reacción deseado y en una capa acuosa que contiene el catalizador y el promotor empleados. Esta capa acuosa puede volverse a emplear en la hidrogenación del aldehído. El alcohol insaturado puede recuperarse de la capa orgánica, por ejemplo por destilación, mientras que puede volverse a emplear el disolvente orgánico.

El procedimiento de acuerdo con el invento se ilustrará más completamente en los Ejemplos siguientes.

#### Ejemplos I-XV

Se coloca una cantidad de agua en la que se ha disuelto el hidróxido de metal alcalino o alcóxido de metal alcalino como promotor en un autoclave de 0,5 litros provisto de un agitador. Una cantidad de catalizador de platino comercialmente disponible y una solución del aldehído que ha de hidrogenarse en el disolvente orgánico se añaden luego a esta solución alcalina. Se cierra luego el autoclave, después de lo cual se efectúa la hidrogenación y se mantienen las condiciones de reacción hasta que no se absorba más hidrógeno.

La fase orgánica se separa luego de la fase acuosa que contiene el catalizador. Después de neutralización de la fase orgánica con una pequeña cantidad de ácido, se evapora el disolvente orgánico. El residuo es un producto de reacción bruto del que puede obtenerse por destilación el alcohol deseado de calidad olfatoria.

El material de partida en los ejemplos I-XIV es

60 gramos de aldehído. En el Ejemplo XV la cantidad de partida de aldehído es 40 gramos. Excepto en el ejemplo V, el disolvente orgánico empleado es 100 gramos de tolueno. En el ejemplo V se emplean 100 gramos de ciclohexano. Excepto en el ejemplo VII, el catalizador empleado es platino sobre carbono con 5% en peso de platino. En el ejemplo VII se emplea un catalizador de platino sobre carbono con 10% en peso de platino. Las otras condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla siguiente. Los resultados se basan en análisis cromatográfico.

#### Ejemplo XVI

Se añaden 0,06 gramos del mismo catalizador a la fase acuosa restante que contiene catalizador del Ejemplo I, mientras que las cantidades de promotor y agua se mantienen iguales que las cantidades originales del Ejemplo I. Se repite el Ejemplo I con esta fase acuosa. Los resultados obtenidos son virtualmente iguales a los del Ejemplo I original.

De este modo puede volverse a emplear la solución acuosa residual en cuestión muchas veces, por ejemplo veinte veces. Se ha encontrado, por término medio, que solamente se requiere 0,05 miligramos de platino metálico por gramo de 3-fenil-2-propenal.

Ejemplones	Aldehido	Temp. °C	Presión de hidrógeno	Catalizador	Promotor	Agua g	Tiempo de reacción h	Conversión del aldehido %	Rendimientos en %	
									alcohol insaturado	alcohol saturado
I	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60	6	99,4	92,4	5,2 0,8
II	2-metil-3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60	6	99,7	93,6	4,3 0,3
III	2-hexil-3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60	7	99,2	94,1	4,6 0,5
IV	2-amil-3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60	7	99,6	93,2	4,8 0,6
V	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60	6	99,1	91,6	5,6 1,0
VI	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10 g CH <sub>3</sub> ONa	60	6	99,2	92,0	5,3 0,9
VII	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,09	10,2 g KOH	60	7	98,7	91,1	5,8 1,2
VIII	3-fenil-2-propenal	40	12000	0,18	10,2 g KOH	60	4	98,9	83,1	8,3 1,4
IX	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,25	10,2 g KOH	60	3	98,3	91,6	5,1 1,8
X	3-fenil-2-propenal	4	12000	0,50	10,2 g KOH	60	4	98,7	93,3	3,7 0,4
XI	3-fenil-2-propenal	20	26000	0,18	10,2 g KOH	60	3,5	97,1	94,1	3,6 2,0
XII	3-fenil-2-propenal	0	2000	3	6 g KOH	40	4	97,8	93,4	5,2 0,4
XIII	3-fenil-2-propenal	37	2000	1	5,1 g KOH	30	2,5	99,6	86,0	10,2 0,7
XIV	2-metil-3-fenil-2-propenal	0	2000	3	6 g KOH	40	4	98,7	94,1	4,8 0,2
XV	3-fenil-2-propenal	0	2000	2	5,1 g KOH	40	4	99,5	89,2	6,5 0,2

5

10

15

20

25

30

	Ejem plo nº	Aldehido	Temp. °C	Presión de hidrógeno	Catalizador	Promo- tor	Agri g
5	I	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60
	II	2-metil-3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60
	III	2-hexil-3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60
10	IV	2-amil-3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60
	V	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10,2 g KOH	60
	VI	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,18	10 g CH <sub>3</sub> ONa	60
	VII	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,09	10,2 g KOH	60
	VIII	3-fenil-2-propenal	40	12000	0,18	10,2 g KOH	60
15	IX	3-fenil-2-propenal	20	12000	0,25	10,2 g KOH	60
	X	3-fenil-2-propenal	4	12000	0,50	10,2 g KOH	60
	XI	3-fenil-2-propenal	20	26000	0,18	10,2 g KOH	60
	XII	3-fenil-2-propenal	0	2000	3	6 g KOH	40
	XIII	3-fenil-2-propenal	37	2000	1	5,1 g KOH	30
20	XIV	2-metil-3-fenil-2-propenal	0	2000	3	6 g KOH	40
	XV	3-fenil-2-propenal	0	2000	2	5,1 g KOH	40

25

30

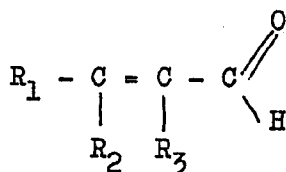
Catalizador	Promo- tor	Agua  g	Tiem- po de reac- ción h	Conver- sión del aldehido %	Rendimientos en %		
					alcohol - insatu- rado	alcohol satura- do	aldehido satura- do
0,18	10,2 g KOH	60	6	99,4	92,4	5,2	0,8
0,18	10,2 g KOH	60	6	99,7	93,6	4,3	0,3
0,18	10,2 g KOH	60	7	99,2	94,1	4,6	0,5
0,18	10,2 g KOH	60	7	99,6	93,2	4,8	0,6
0,18	10,2 g KOH	60	6	99,1	91,6	5,6	1,0
0,18	10 g CH <sub>3</sub> ONa	60	6	99,2	92,0	5,3	0,9
0,09	10,2 g KOH	60	7	98,7	91,1	5,8	1,2
0,18	10,2 g KOH	60	4	98,9	83,1	8,3	1,4
0,25	10,2 g KOH	60	3	98,3	91,6	5,1	1,8
0,50	10,2 g KOH	60	4	98,7	93,3	3,7	0,4
0,18	10,2 g KOH	60	3,5	97,1	94,1	3,6	2,0
3	6 g KOH	40	4	97,8	93,4	5,2	0,4
1	5,1 g KOH	30	2,5	99,6	86,0	10,2	0,7
3	6 g KOH	40	4	98,7	94,1	4,8	0,2
2	5,1 g KOH	40	4	99,5	89,2	6,5	0,2

## REIVINDICACIONES

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

1ª.- Procedimiento para preparar alcoholes

$\alpha$  -  $\beta$  insaturados por hidrogenación catalítica en fase líquida del aldehído correspondiente al alcohol deseado, caracterizado porque el aldehído de partida tiene la fórmula general:



en la que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representan, independientemente uno de otro, un grupo fenilo que puede estar sustituido con uno o más grupos alcohilo y/o alcoxi, en cuyos sustituyentes el número total de átomos de carbono es a lo sumo 5, hidrógeno o un grupo alcohilo con 1-10 átomos de carbono, y al menos uno de los grupos  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  representa dicho grupo fenilo que puede estar o no sustituido, porque la hidrogenación se efectúa en un medio de reacción que comprende agua y un disolvente orgánico. inmiscible en agua, y porque se emplea como promotor un hidróxido de metal alcalino y/o alcóxido de metal alcalino disuelto en agua.

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente orgánico inmiscible en agua es tolueno.

3ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-2ª, caracterizado porque

se emplean 0,2-1 gramo de agua por gramo de disolvente orgánico.

5 4a.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a-3a, caracterizado porque se emplean 0,5-5 gramos de disolvente orgánico por gramo de aldehído que ha de convertirse.

10 5a.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a-4a, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa por medio de un catalizador que contiene platino en una cantidad de 0,05-2,5 miligramos por gramo de aldehído que ha de hidrogenarse.

15 6a.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a-5a, caracterizado porque el hidróxido de metal alcalino y/o alcóxido de metal alcalino disuelto se emplea en una cantidad de 0,2-0,5 moles por 100 gramos de agua.

20 7a.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a-6a, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa a una temperatura entre -5 y 45°C.

8a.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a-7a, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa a una presión parcial de hidrógeno entre 500 y 30000 kPa.

25 9a.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a-8a, caracterizado porque el material de partida es 3-fenil-2-propenal, 2-n-pentil-3-fenil-2-propenal, 2-n-hexil-3-fenil-2-propenal, 2-metil-3-fenil-2-propenal, 2-fenil-2-pentenal, 2-fenil-2-propenal o 3-p-metoxifenil-2-propenal.

10a.- Procedimiento para preparar alcoholes  
- insaturados.

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

5

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

Madrid, 29.MAR.1979

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Per Fedar.

10

15

20

25

30