

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 998**

51 Int. Cl.:

C07C 51/14 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2017** E 17209329 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020** EP 3502083

54 Título: **Procedimiento para la hidroxicarbonilación de diisobuteno catalizada con Pd: proporción ligando/Pd**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2021

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

SANG, RUI;
KUCMIERCZYK, PETER;
DONG, KAIWU;
JACKSTELL, RALF;
BELLER, MATTHIAS y
FRANKE, ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 807 998 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidroxicarbonilación de diisobuteno catalizada con Pd: proporción ligando/Pd

La invención se refiere a un procedimiento para la hidroxicarbonilación de diisobuteno catalizada con Pd: proporción ligando/Pd.

- 5 En la producción de polímeros, productos farmacéuticos, disolventes y aditivos de disolventes se emplean ácidos carboxílicos, incluyendo ácido propiónico, ácido adípico y ácidos grasos. A las rutas que conducen a ácidos carboxílicos pertenecen en general la oxidación de hidrocarburos, alcoholes o aldehídos, la disociación oxidativa de olefinas mediante ozonólisis, la hidrólisis de triglicéridos, nitrilos, ésteres o amidas, la carboxilación de reactivos de Grignard u organolitio, y la halogenación y subsiguiente hidrólisis de metilcetonas en la reacción de haloformo.
- 10 El documento EP1657230 da a conocer un procedimiento para la producción de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico mediante oxidación de un aldehído.

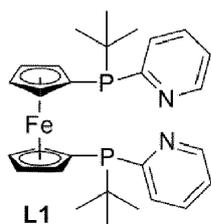
- 15 La hidrocarboxilación de olefinas es un método muy prometedor y ecológico para la obtención de ácidos carboxílicos. La producción de ácido acético se efectúa mediante carbonilación de metanol, que se realiza con yoduro. En la reacción de Koch se cataliza la adición de agua y monóxido de carbono en alquenos mediante bases fuertes. Este método funciona convenientemente en alquenos que forman carbocationes secundarios y terciarios, por ejemplo, isobutileno, para dar ácido pivalínico. La hidrocarboxilación que se desarrolla con adición simultánea de CO y H₂O en alquenos/alquinos pone a disposición un método directo y cómodo para la síntesis de ácidos carboxílicos.

- 20 La invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento que proporcionara un buen rendimiento en la hidroxicarbonilación de diisobuteno (DIBN) catalizada con Pd. En este caso, la reacción se efectuará en un paso.

La tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

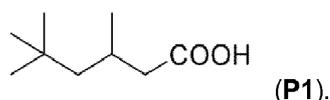
Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- 25 a) adición de diisobuteno,
b) adición de un compuesto que comprende Pd, pudiendo formar el Pd un complejo,
c) adición del ligando L1:



añadiéndose el ligando L1 en una cantidad en el intervalo de 1,0 mol a 2,0 moles de ligando por mol de Pd,

- 30 d) adición de ácido acético,
e) alimentación de CO,
f) calentamiento de la mezcla de reacción, de modo que se hace reaccionar el diisobuteno para dar el compuesto P1:



- 35 En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento b) el compuesto se selecciona a partir de: PdCl₂, PdBr₂, Pd(acac)₂, Pd(dba)₂ (dba = dibencilidenacetona), PdCl₂(CH₃CN)₂.

En una variante del procedimiento, el compuesto en el paso de procedimiento b) es Pd(acac)₂.

En una variante del procedimiento, el ligando L1 se añade en una cantidad en el intervalo de 1,25 moles a 1,75 moles de ligando por mol de Pd.

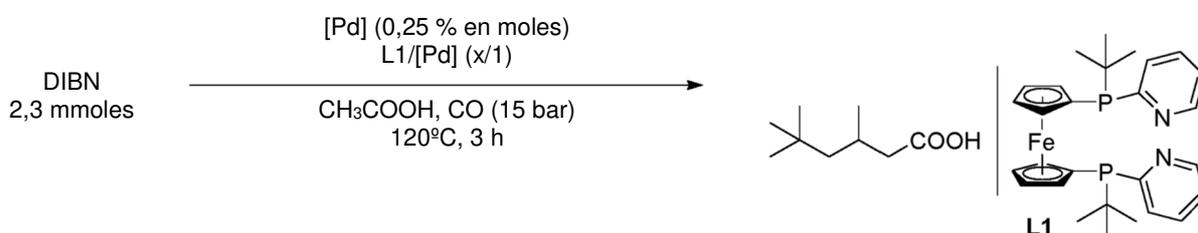
En una variante del procedimiento, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura en el intervalo de 80°C a 160°C en el paso de procedimiento f). Preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100°C a 140°C.

- 5 En una variante del procedimiento, la alimentación de CO en el paso de procedimiento e) se efectúa de modo que la reacción se desarrolla a una presión de CO en el intervalo de 10 bar a 40 bar. Preferentemente en el intervalo de 10 bar a 30 bar.

En una variante del procedimiento, este comprende el paso de procedimiento adicional g):

g) adición de ácido sulfúrico.

- 10 A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de ejemplos de realización.



Se cargó un vial de 4 mL con [Pd(acac)₂] (1,75 mg, 0,25 % en moles), L1 (4,44 mg, 0,375 % en moles), H₂SO₄ (3,1 mg, 1,4 % en moles) y una vara agitadora desecada en el horno. Después se cierra el vial con séptums (caucho de estireno-butadieno revestido con PTFE) y tapa de resina fenólica. El vial se evacua tres veces y se carga de nuevo con argón. Con una jeringa se añadieron al vial H₂O (0,29 ml), ácido acético (0,85 ml) y diisobuteno (DIBN) (2,3 mmoles). El vial se colocó en una placa de aleación, que se trasladó a un autoclave (300 ml) de la serie 4560 de Parr Instruments bajo atmósfera de argón. Tras lavado triple del autoclave con CO se aumentó la presión de CO a 15 bar a temperatura ambiente, y a continuación con N₂ a una presión de 25 bar. La reacción se realizó 3 h a 120°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Después se añadió isooctano (100 ul) como patrón interno. Se midió la conversión mediante análisis por GC.

- 20 Se repitió el ensayo descrito anteriormente bajo variación de la proporción L1/Pd. Se mantuvieron todos los demás parámetros.

Los resultados se reúnen en la siguiente tabla.

Entrada	L1/Pd (mmol/mmol) – L1 (x % en moles)	Conversión (%)
1*	1,5/1-0,375	92
2*	2/1-0,5	83
3	3/1-0,75	74
4	4/1-1,0	69

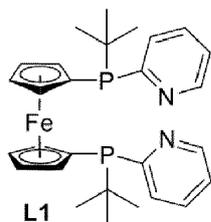
* Procedimiento según la invención

- 25 Como muestran los resultados de ensayo, la tarea se soluciona mediante el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

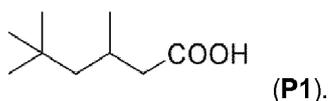
1.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- 5 a) adición de diisobuteno,
 b) adición de un compuesto que comprende Pd, pudiendo formar el Pd un complejo,
 c) adición del ligando L1:



añadiéndose el ligando L1 en una cantidad en el intervalo de 1,0 mol a 2,0 moles de ligando por mol de Pd,

- 10 d) adición de ácido acético,
 e) alimentación de CO,
 f) calentamiento de la mezcla de reacción, de modo que se hace reaccionar el diisobuteno para dar el compuesto P1:



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, seleccionándose el compuesto en el paso de procedimiento b) a partir de: PdCl₂, PdBr₂, Pd(acac)₂, Pd(dba)₂ (dba = dibencilidenacetona), PdCl₂(CH₃CN)₂.

- 15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, añadiéndose el ligando L1 en una cantidad en el intervalo de 1,25 moles a 1,75 moles de ligando por mol de Pd.

4.- Procedimiento según uno de los pasos de procedimiento 1 a 3, calentándose la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 80°C a 160°C en el paso de procedimiento f).

- 20 5.- Procedimiento según uno de los pasos de procedimiento 1 a 4, efectuándose la alimentación de CO en el paso de procedimiento e) de modo que la reacción se desarrolla a una presión de CO en el intervalo de 10 bar a 40 bar.

6.- Procedimiento según uno de los pasos de procedimiento 1 a 5, comprendiendo el procedimiento el paso de procedimiento adicional g):

- g) adición de ácido sulfúrico.