



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 726**

(51) Int. Cl.:

C07C 29/50 (2006.01)

C07C 45/34 (2006.01)

C07C 51/25 (2006.01)

C07B 41/00 (2006.01)

C07C 35/205 (2006.01)

C07C 49/413 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02743180 .8**

(86) Fecha de presentación : **12.06.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1401797**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos saturados.**

(30) Prioridad: **02.07.2001 DE 101 31 522**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Kühnle, Adolf;**
Jost, Carsten;
Sheldon, Roger Arthur;
Chatel, Sandrine M. M. y
Arends, Isabella W.C.E.

(74) Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 269 726 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 producción de alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos saturados.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes, cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos saturados mediante la oxidación catalítica de hidrocarburos insaturados y la posterior hidrogenación de los productos de oxidación.

10 La oxidación de hidrocarburos es una reacción importante en la química orgánica industrial. Para estas oxidaciones pueden utilizarse compuestos tales como KMnO_4 , CrO_3 o HNO_3 como agentes oxidantes. Pero estos presentan por un lado el inconveniente de un precio relativamente elevado, por otro lado su uso conlleva la aparición de subproductos indeseados, que pueden conducir a problemas de eliminación y a una carga ecológica.

15 Por ello se usan preferiblemente agentes oxidantes a base de peróxidos o N_2O . Pero el agente oxidante más económico lo representa el oxígeno molecular, o bien en forma pura o bien como oxígeno atmosférico. No obstante en la mayoría de los casos el oxígeno sólo no es adecuado para la oxidación de hidrocarburos, ya que la reactividad de la molécula de O_2 , que se encuentra en la forma de triplete energéticamente propicia, no es suficiente.

20 Mediante la utilización de catalizadores metálicos redox es posible, aprovechar el oxígeno molecular para la oxidación de compuestos orgánicos. Toda una serie de procedimientos industriales se basan en la autooxidación catalizada por metales de hidrocarburos. Así tiene lugar por ejemplo la oxidación de ciclohexano con O_2 para dar ciclohexanol o ciclohexanona usando sales de manganeso o cobalto ("Industrielle Organische Chemie" 1994, 260, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim). Estos procedimientos industriales se basan en un mecanismo de cadena radical. A este respecto el oxígeno diradical reacciona con un radical hidrocarburo con formación de un radical peroxi y una propagación posterior mediante la abstracción de un átomo de H en un hidrocarburo adicional. Sin embargo, además de sales metálicas las moléculas orgánicas también pueden funcionar como iniciadores de radicales.

30 En este procedimiento es desventajoso, que la selectividad se reduce muy considerablemente con una conversión creciente y por ello los procedimientos deben llevarse a cabo a un nivel de conversión bajo. Así se realiza por ejemplo la oxidación de ciclohexano para dar ciclohexanol/ciclohexanona a una conversión de desde el 10 hasta el 12%, para que la selectividad ascienda a del 80 al 85% ("Industrielle Organische Chemie" 1994, 261, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim). En otro procedimiento de autooxidación industrial importante, la oxidación de cumeno para dar hidroperóxido de cumeno, la conversión asciende aproximadamente al 30% con una selectividad para el hidroperóxido de cumeno de aproximadamente el 90% ("Industrielle Organische Chemie" 1994, 383, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim).

40 Una alternativa para los catalizadores metálicos la representa el uso de sistemas catalizadores tales como por ejemplo N-hidroxifitalimida (NHPI). Sin embargo la velocidad de reacción en los procedimientos presentados no es satisfactoria a pesar de la elevada cantidad de catalizador (hasta razones equimolares frente al sustrato) (J. Mol. Catalysis A. 1997, 117, 123 - 137). El documento US 5 030 739 describe el uso de imidas del ácido N-hidroxidicarboxílico para la oxidación alílica de derivados del isopreno para dar los compuestos de acroleína correspondientes.

45 En general se utilizan cantidades de catalizador de al menos el 10% en moles en relación con el sustrato, usándose cantidades mayores de catalizador para aumentar la velocidad de reacción (J. Org. Chem. 1995, 60, 3934-3935).

50 Un perfeccionamiento del sistema lo representa el uso de co-catalizadores. Como co-catalizadores pueden usarse compuestos metálicos, especialmente sales de metales pesados, enzimas o ácidos de Brönsted fuertes. Así mostraron Ishii *et al.*, que el NHPI junto con sales metálicas como co-catalizador podía presentar ventajas frente a la oxidación con NHPI pero sin sal metálica (por ejemplo los documentos EP 0878234, EP 0864555, EP 0878458, EP 0858835, JP 11180913, J. Mol. Catalysis A. 1997, 117, 123 - 137). Pero en este sistema es desventajoso, además del contenido indeseado en metales pesados también aquí la elevada cantidad de NHPI usado. Para garantizar una velocidad de reacción satisfactoria, debe usarse al menos un 10% en moles de catalizador. Además es desventajoso, que los metales redox utilizados catalizan parcialmente las reacciones continuas de los productos y de esto modo reducen la selectividad de la reacción.

También se han dado a conocer procedimientos, que sólo usan un catalizador sin co-catalizador. Sin embargo éstos se limitan a la oxidación de sustratos especialmente activados, tales como éteres, ésteres o derivados del isopreno.

60 Una variante adicional del procedimiento representa el uso de NHPI junto con alcoholes o aldehídos (Chem. Commun. 1999, 727 - 728, Tetrahedron Letters 1999, 40, 2165 - 2168, Chem. Commun. 1997, 47 - 448). En este procedimiento es desventajosa la formación de subproductos y la elevada razón catalizador-sustrato usada (10% en moles).

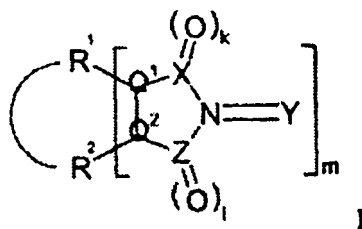
65 En el documento DE 19723890 se describe un sistema de oxidación, que se compone de un catalizador orgánico (3-amino-NHPI) y la enzima redox lacasa, para la producción de cetonas y aldehídos aromáticos y heteroaromáticos. Aquí la cantidad de catalizador utilizada también es muy elevada. Además este procedimiento presenta un sistema de reacción complicado por el uso de una enzima con un sistema tampón biológicamente necesario, que limita la amplia

aplicabilidad de este sistema. Hasta ahora todavía no se ha descrito un uso de NHPI para la oxidación de olefinas, unido a una hidrogenación posterior.

Bull. Chem. Soc. Japan, volumen 48, n° 7, 2095-2098 describe la producción de ciclododecanol mediante la oxidación fotoquímica de 1,5,9-ciclododecatrieno con O₂ y posterior hidrogenación.

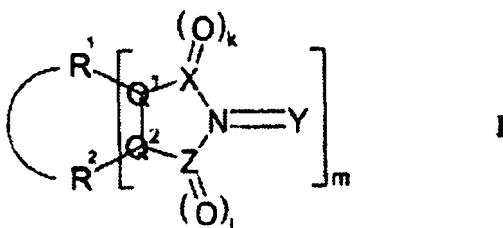
El objetivo de la presente invención consistía en transformar de manera selectiva hidrocarburos insaturados mediante la oxidación en alcoholes, aldehídos o cetonas saturadas. Para esto no deben usarse especialmente sales de metales pesados tales como por ejemplo acetato de cobalto.

Sorprendentemente se encontró, que pueden utilizarse compuestos del tipo



para la oxidación alílica de hidrocarburos insaturados y que es suficiente una hidrogenación posterior del producto de oxidación para reducir la cantidad de los isómeros formados durante la oxidación y que con ello pueden producirse con una elevada selectividad productos saturados funcionalizados con oxígeno.

Por tanto es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de alcoholes, cetonas, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos saturados, utilizándose como compuesto de partida un hidrocarburo insaturado, que se oxida con un gas que contiene oxígeno utilizando un catalizador y en presencia de un iniciador de radicales para dar un producto de oxidación, y utilizando como catalizador un compuesto de fórmula I



con R¹, R² = H, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcóxicarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, SO₃H, NH₂, OH, F, Cl, Br, I y/o NO₂, pudiendo denominar R¹ y R² restos idénticos o diferentes o estar unidos R¹ y R² entre sí a través de un enlace covalente,

Q¹, Q² = iguales o distintos, C, CH o N,

X, Z = C, S o CH₂,

Y = O u OH,

k = 0, 1 ó 2,

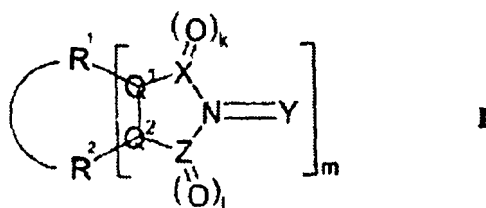
l = 0, 1 ó 2 y

m = de 1 a 100,

caracterizado porque se reducen los productos de oxidación mediante una hidrogenación posterior y se forman alcoholes, cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos saturados.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que pueden convertirse hidrocarburos insaturados, también sin co-catalizador, metales pesados o ácidos fuertes por medio de una oxidación para dar alcoholes, aldehídos y cetonas. Una ventaja adicional de la combinación de la oxidación con el catalizador mencionado anteriormente y la hidrogenación posterior del producto de oxidación radical, en que se reduce la cantidad de los isómeros formados durante la oxidación y con ello pueden obtenerse con una elevada selectividad productos saturados funcionalizados con oxígeno. Esto sólo es posible mediante la combinación según la invención de oxidación e hidrogenación. En oxidaciones según el estado de la técnica sin hidrogenación posterior se obtiene una mezcla de isómeros, que sólo puede prepararse con mucha dificultad.

El procedimiento según la invención para la producción de alcoholes, cetonas, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos saturados destaca porque se utiliza como compuesto de partida un hidrocarburo insaturado, que en primer lugar se oxida con un gas que contiene oxígeno utilizando un catalizador y en presencia de un iniciador de radicales, y se utiliza como catalizador un compuesto de fórmula I



con $R^1, R^2 = H$, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcoxycarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, $SO_3H, NH_2, OH, F, Cl, Br, I$ y/o NO_2 , pudiendo denominar R^1 y R^2 restos idénticos o diferentes o estar unidos R^1 y R^2 entre sí a través de un enlace covalente,

$Q^1, Q^2 =$ iguales o distintos, C, CH o N,

$X, Z = C, S$ o CH_2 ,

$Y = O$ u OH ,

$k = 0, 1$ ó 2 ,

$l = 0, 1$ ó 2 y

$m =$ de 1 a 100,

y se reducen los productos de oxidación mediante una hidrogenación posterior, mediante lo cual se forman alcoholes, cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos saturados.

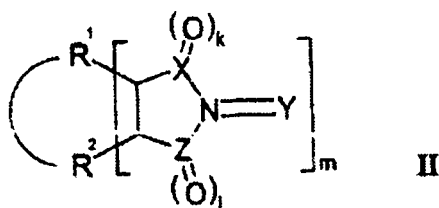
Ejemplos de compuestos de fórmula I son N-hidroxiftalimida, 4-amino-N-hidroxiftalamida, 3-amino-N-hidroxiftalimida, tetrabromo-N-hidroxiftalimida, tetracloro-N-hidroxiftalimida, N-hidroxihetimida, N-hidroxihimimida, N-hidroxitrimelitimida, imida del ácido N-hidroxi-benceno-1,2,4-tricarboxílico, diimida del ácido N,N'-dihidroxipiromelítico, diimida del ácido N,N'-dihidroxi-benzofenon-3,3',4,4'-tetracarboxílico, N-hidroximaleimida, imida del ácido N-hidroxi-piridin-2,3-dicarboxílico, N-hidroxisuccinimida, imida del ácido N-hidroxitartárico, imida del ácido N-hidroxi-5-norbonen-2,3-dicarboxílico, exo-N-hidroxi-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximida, N-hidroxi-cis-ciclohexan-1,2-dicarboximida, imida del ácido N-hidroxi-cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, sal sódica de la imida del ácido N-hidroxinaftalencarboxílico o N-hidroxi-o-benzenodisulfonimida, hidantoína y derivados de las hidantoínas así como N-hidroxisacarina.

En el procedimiento según la invención no se usa ningún compuesto metálico o enzima como co-catalizador. El procedimiento puede realizarse en masas, sin embargo el procedimiento se realiza preferiblemente en disolventes orgánicos en ausencia de ácidos fuertes, también es posible el uso de una disolución acuosa, cuyo valor de pH puede oscilar en el intervalo de ligeramente ácido a básico.

La oxidación se realiza preferiblemente de tal manera, que la razón molar del catalizador con respecto al hidrocarburo que va a oxidarse, es decir los hidrocarburos cíclicos saturados y/o insaturados, asciende a desde 10^{-8} hasta 1, preferiblemente a desde 10^{-7} hasta 0,5, de manera muy especialmente preferible a desde 10^{-6} hasta 0,2, y en una forma de realización especial a desde 10^{-3} hasta 0,1.

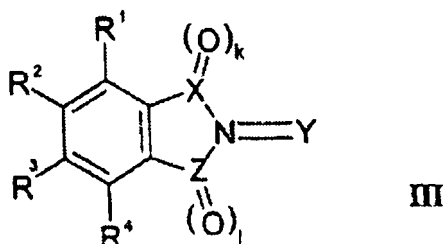
En formas de realización especiales del procedimiento según la invención pueden utilizarse también derivados o casos especiales de compuestos de fórmula I.

Preferiblemente se utilizan catalizadores de fórmula II, es decir compuestos según la fórmula I con $Q = C$ y $m = 1$,



teniendo R^1, R^2, X, Y, Z, k y l los significados definidos para los compuestos de fórmula I.

De manera muy especialmente preferible se utilizan catalizadores de fórmula III



con R^1 , R^2 , R^3 y R^4 = H, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcóxicarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, SO_3H , NH_2 , OH, F, Cl, Br, I y/o NO_2 , pudiendo denominar R^1 , R^2 , R^3 y R^4 restos idénticos o diferentes,

$X, Z = C, S$ y/o CH_2 ,

$Y = O$ u OH ,

$k = 0, 1$ ó 2 y

$l = 0, 1$ ó 2 , no pudiendo adoptar k y l al mismo tiempo el valor 0.

La oxidación según la invención tiene lugar preferiblemente en la fase líquida a una temperatura de desde 0 hasta 300°C, preferiblemente a una temperatura de desde 50 hasta 200°C. A este respecto puede usarse como disolvente tanto un disolvente o una mezcla de disolventes como el propio compuesto que va a oxidarse.

Los compuestos que van a oxidarse pertenecen por regla general al grupo de los hidrocarburos. Con ayuda del procedimiento según la invención pueden oxidarse e hidrogenarse posteriormente un gran número de compuestos orgánicos insaturados tales como alquenos, dienos y trienos lineales y ramificados, con un número de carbonos de desde 3 hasta 25 así como cicloalquenos sustituidos o no sustituidos, dienos cíclicos sustituidos y no sustituidos así como trienos sustituidos y no sustituidos con un número de anillos de desde 5 hasta 25, formándose con una elevada selectividad los alcoholes, cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos correspondientes. Por supuesto los compuestos que van a oxidarse también pueden contener heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno o azufre en la cadena o el anillo. Especialmente el procedimiento según la presente invención puede utilizarse para la oxidación de hidrocarburos cíclicos tales como ciclohexeno, ciclohexadieno, compuestos cíclicos C_6 insaturados sustituidos, ciclohepteno, cicloheptadieno, compuestos cíclicos C_7 insaturados sustituidos, cicloocteno, ciclooctadieno, compuestos cíclicos C_8 insaturados sustituidos, ciclónoneno, ciclónonadieno, compuestos cíclicos C_9 insaturados sustituidos, ciclodeceno, ciclodecadadieno, compuestos cíclicos C_{10} insaturados sustituidos, cicloundeceno, cicloundecadieno, compuestos cíclicos C_{11} insaturados sustituidos, ciclododeceno, ciclododecadadieno, ciclododecatrino, compuestos cíclicos C_{12} insaturados sustituidos, ciclopentadeceno, ciclopentadecadieno, ciclopentadecatrieno, compuestos cíclicos C_{15} insaturados sustituidos, trivinilciclohexano o trivinilciclohexeno.

Mediante la oxidación alílica según la invención de uno de los compuestos mencionados anteriormente se genera una mezcla de varios compuestos. Así el análisis de los productos de oxidación por medio de una cromatografía de gases muestra un gran número de compuestos. No obstante la cantidad de compuestos así como los compuestos en sí no son esenciales para la invención, puesto que los productos de oxidación sólo representan productos intermedios en la producción de los alcoholes, cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos. Los productos de oxidación se conducen a una hidrogenación. Sorprendentemente el producto de hidrogenación presenta con una selectividad más elevada menos compuestos que antes de la hidrogenación.

La mezcla de reacción contiene también un iniciador de radicales, que o bien representa él mismo un radical o bien se descompone con formación de radicales, tales como un peroxi-compuesto o un azo-compuesto. Ejemplos de tales compuestos son hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de ciclohexilbenceno, hidroperóxido de ciclodecibenceno, hidroperóxido de etilbenceno, 1,4-di(2-neodecanoil-peroxiisopropil)benceno, peróxido de acetilciclohexansulfonilo, peroxineodecanoato de cumeno, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dimiristilo, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo, peróxido de diisononanoílo, peróxido de didecanoílo, hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo, peroxiisnonanoato de terc-butilo, 2,2'-di-terc-butilperoxibutano, peroxibenzoato de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, peróxido de dibenzoílo, 1,4-di-terc-butilperoxi-ciclohexano, peroxietilhexilcarbonato de terc-butilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-ciclohexano, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo), hidroperóxido de ciclohexilo. Por supuesto también pueden usarse como iniciadores de radicales peróxidos formados de manera intermedia y especialmente azo-compuestos.

Preferiblemente se utiliza un iniciador de radicales, que contiene un átomo de oxígeno unido a un átomo de carbono secundario o terciario. De manera especialmente preferible se utiliza un iniciador de radicales, que se deriva del producto final y que contiene al menos un átomo de oxígeno unido a un átomo de carbono secundario o terciario. De manera muy especialmente preferible se utilizan azo-iniciadores. El iniciador de radicales o bien se añade por separado o bien tal como se mencionó anteriormente se crea de manera intermedia durante la reacción. El iniciador de radicales también puede, cuando el depósito de reacción no puede limpiarse absolutamente, estar aún presente en el depósito de reacción en pequeñas cantidades de reacciones precedentes.

La concentración del iniciador de radicales en el procedimiento según la invención es con frecuencia al comienzo de la reacción menor que la concentración del catalizador. Sin embargo hay que tener en cuenta, que en el transcurso de la reacción puede tener lugar una formación intermedia de iniciador de radicales, de manera que puede aumentar la concentración de compuestos que inician radicales en el transcurso de la reacción.

Los productos de oxidación formados pueden aislarse en principio como tales, según la invención la regla es la hidrogenación posterior directa. Ésta tiene lugar o bien en el mismo depósito de reacción o bien tiene lugar como segunda etapa en un recipiente de reacción separado.

El procedimiento según la invención puede realizarse tanto de manera discontinua como de manera continua.

El procedimiento según la invención puede realizarse usando un gas que contiene oxígeno como agente oxidante. El porcentaje de oxígeno en el gas puede ascender a entre el 5 y el 100% en volumen. Preferiblemente se usa como agente oxidante oxígeno atmosférico u oxígeno puro. En cualquier caso hay que prestar atención a un mezclado interior de la fase líquida y de la gaseosa. Esto puede conseguirse por ejemplo en calderas con agitación mediante una velocidad de agitación correspondiente o mediante piezas internas y en reactores tubulares con elementos de relleno así como con columnas de burbujas.

El procedimiento según la invención puede realizarse tanto a presión atmosférica como a una presión aumentada de hasta 100 bar. Se prefiere una presión de desde 1 bar hasta 50 bar, se prefiere especialmente una presión de desde 1 bar hasta 20 bar.

La hidrogenación se lleva a cabo con hidrógeno por ejemplo en recipientes de reacción correspondientes a una presión aumentada de hasta 100 bar, preferiblemente de hasta 50 bar, de manera especialmente preferible de hasta 20 bar y en una forma de realización especial de hasta 10 bar usando catalizadores adecuados tales como por ejemplo el denominado catalizador Ru/C (Engelhard Corp., 101 Wood Av., Iselin, N. J., 08830-0770). Para la hidrogenación puede ser ventajoso, separar el catalizador de oxidación antes de la hidrogenación de los productos de oxidación. La separación puede tener lugar de diferentes maneras, tales como por ejemplo mediante la utilización de una membrana o mediante la adición de un disolvente, en el que el catalizador es insoluble y una separación en fases posterior. Disolventes de este tipo son por ejemplo los hidrocarburos clorados tales como por ejemplo tetracloruro de carbono. Por supuesto puede usarse no sólo el catalizador de hidrogenación mencionado, sino un gran número de catalizadores habituales en el mercado que se ofrecen para este fin. Preferiblemente se usa el catalizador Ru/C de la empresa Engelhard. Con respecto al sustrato se utilizan de éste desde el 10^{-5} hasta el 10²% en moles, de manera especialmente preferible de desde el 10^{-3} hasta el 20% en moles y de manera muy especialmente preferible de desde el 10^{-2} hasta el 10% en moles. La hidrogenación se realiza a una temperatura de desde 0 hasta 500°C, se prefieren temperaturas de desde 20 hasta 300°C, se prefieren muy especialmente temperaturas de desde 40 hasta 200°C.

Los ejemplos siguientes deben explicar con más detalle el procedimiento según la invención, sin limitar la invención a estos procedimientos.

Abreviaturas

PhCN = benzonitrilo

NHPI = N-hidroxiftalimida

V-65 = 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo)

V-70 = 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo)

DCP = peróxido de dibenzofilo

CDT = ciclodocetatrieno

ES 2 269 726 T3

Ejemplo 1

(Según la invención)

- 5 Se agitan 2 mmoles de CDT, 5 ml de acetona, NHPI al 8% en moles, V-70 al 1% en moles en un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobre el mismo a una temperatura de 50°C durante 5 horas. A este respecto se conduce oxígeno a 1 bar de presión a través de la mezcla. Tras haber tenido lugar la hidrogenación usando el catalizador Ru/C al 5% en moles en un autoclave de laboratorio a 10 bar de presión y una temperatura de 100°C se obtienen con una conversión del 15% de CDT en una selectividad del 98% ciclododecanona y ciclododecanol aproximadamente en la razón 1:1.

Ejemplo 2

(Según la invención)

- 15 Se agitan 2 mmoles de CDT, 5 ml de PhCN, NHPI al 4% en moles, V-65 al 1% en moles en un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobre el mismo a una temperatura de 70°C durante 24 horas. A este respecto se conduce oxígeno a 1 bar de presión a través de la mezcla. Tras haber tenido lugar la hidrogenación con un catalizador Ru/C al 5% en moles a una temperatura de 100°C en un autoclave de laboratorio a 15 bar de presión se obtienen con una conversión del 55% de CDT en una selectividad del 81% ciclododecanona y ciclododecanol aproximadamente en la razón 1:1.

Ejemplo 3

- 25 (Según la invención, en masa)

- Se agitan 2 mmoles de CDT, 4 ml de CDT (como disolvente), NHPI al 2% en moles, DBP al 1% en moles en un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobre el mismo a una temperatura de 50°C durante 6 horas. A este respecto se conduce oxígeno a 1 bar de presión a través de la mezcla. Tras haber tenido lugar la hidrogenación con un catalizador Ru/C al 5% en moles a una temperatura de 100°C en un autoclave de laboratorio a 8 bar de presión se obtienen con una conversión del 22% de CDT (en total, es decir incluyendo el CDT como disolvente) en una selectividad del 79% ciclododecanona y ciclododecanol aproximadamente en la razón 1:1.

Ejemplo 4

- 35 (No según la invención, sin NHPI)

- Se agitan 2 mmoles de CDT, 5 ml de acetona, y V-70 al 1% en moles en un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobre el mismo a una temperatura de 50°C durante 5 horas. A este respecto se conduce oxígeno a 1 bar de presión a través de la mezcla. Tras haber tenido lugar la hidrogenación con un catalizador Ru/C al 5% en moles a una temperatura de 100°C en un autoclave de laboratorio a 8 bar de presión se obtiene con una conversión del 4% de CDT en una selectividad del 12% una mezcla de ciclododecanona/ciclododecanol 1:1.

Ejemplo 5

- 45 (No según la invención, con catalizador de cobalto)

- Se agitan 2 mmoles de CDT, 5 ml de PhCN, NHPI al 4% en moles y acetato de Co (II) al 4% en moles en un matraz redondo con refrigerante de reflujo sobre el mismo a una temperatura de 70°C durante 24 horas. A este respecto se conduce oxígeno a 1 bar de presión a través de la mezcla. Tras haber tenido lugar la hidrogenación con un catalizador Ru/C al 5% en moles a una temperatura de 100°C en un autoclave de laboratorio a 8 bar de presión se obtiene con una conversión del 67% de CDT en una selectividad del 6% una mezcla de ciclododecanona/ciclododecanol.

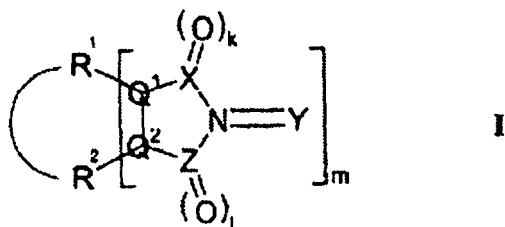
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos saturados, utilizándose como compuesto de partida un hidrocarburo insaturado, que en primer lugar se oxida con un gas que contiene oxígeno utilizando un catalizador y en presencia de un iniciador de radicales, y utilizando como catalizador un compuesto de fórmula I



con $R^1, R^2 = H$, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcoxycarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, SO_3H , NH_2 , OH , F , Cl , Br , I y/o NO_2 , pudiendo denominar R^1 y R^2 restos idénticos o diferentes o estar unidos R^1 y R^2 entre sí a través de un enlace covalente,

$Q^1, Q^2 =$ iguales o distintos, C, CH o N ,

$X, Z = C, S$, o CH_2 ,

$Y = O$ u OH ,

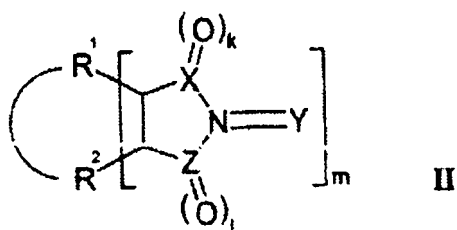
$k = 0, 1$ ó 2 ,

$l = 0, 1$ ó 2 y

$m =$ de 1 a 100,

caracterizado porque se reducen los productos de oxidación mediante una hidrogenación posterior y se forman alcoholes, cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos saturados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se utiliza como catalizador un compuesto de fórmula II



con $R^1, R^2 = H$, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcoxycarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, SO_3H , NH_2 , OH , F , Cl , Br , I y/o NO_2 , pudiendo denominar R^1 y R^2 restos idénticos o diferentes o estar unidos R^1 y R^2 entre sí a través de un enlace covalente,

$X, Z = C, S$ o CH_2 ,

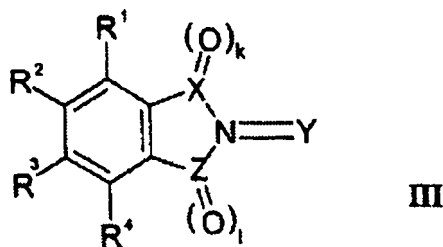
$Y = O$ u OH ,

$k = 0, 1$ ó 2 ,

$l = 0, 1$ ó 2 y

$m =$ de 1 a 3.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se utiliza como catalizador un compuesto de fórmula III



con R¹, R², R³, R⁴ = H, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcoxycarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, SO₃H, NH₂, OH, F, Cl, Br, I y/o NO₂, pudiendo denominar R¹, R², R³ y R⁴ restos idénticos o diferentes,

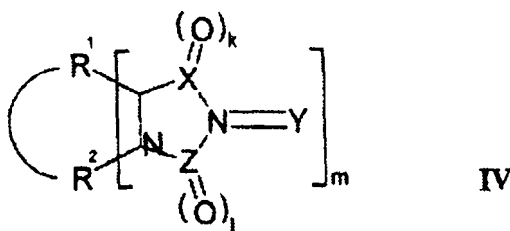
X, Z = C, S o CH₂,

Y = O u OH,

k = 0, 1 ó 2 y

l = 0, 1 ó 2.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se utiliza como catalizador un derivado de la hidantoína de fórmula IV



con R¹, R² = H, resto alcoxilo alifático o aromático, resto carboxilo, resto alcoxycarbonilo o resto hidrocarburo, en cada caso con de 1 a 20 átomos de carbono, SO₃H, NH₂, OH, F, Cl, Br, I y/o NO₂, pudiendo denominar R¹ y R² restos idénticos o diferentes o estar unidos R¹ y R² entre sí a través de un enlace covalente,

X, Z = C, S o CH₂,

Y = O u OH,

k = 0, 1 ó 2,

l = 0, 1 ó 2 y

m = 1 a 3.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se utiliza como hidrocarburo insaturado un alqueno, alquino, dieno o trieno lineal o ramificado con un número de carbonos de desde 3 hasta 25.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se utiliza como hidrocarburo insaturado un alqueno, dieno o trieno cíclico con de 5 a 25 átomos de anillo.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se utiliza como hidrocarburo cíclico que va a oxidarse al menos un compuesto seleccionado de ciclohexeno, ciclohexadieno, compuestos cíclicos C₆ insaturados sustituidos, ciclohepteno, cicloheptadieno, compuestos cíclicos C₇ insaturados sustituidos, cicloocteno, ciclooctadieno, compuestos cíclicos C₈ insaturados sustituidos, cyclononeno, cyclononadieno, compuestos cíclicos C₉ insaturados sustituidos, cyclodeceno, cyclodecadieno, compuestos cíclicos C₁₀ insaturados sustituidos, cycloundeceno, cycloundecadieno, compuestos cíclicos C₁₁ insaturados sustituidos, cyclododeceno, cyclododecadieno, cyclododecatrino, compuestos cíclicos C₁₂ insaturados sustituidos, cyclopentadeceno, cyclopentadecadieno, cyclopentadecatrieno, compuestos cíclicos C₁₅ insaturados sustituidos, trivinilciclohexano o trivinilciclohexeno.

ES 2 269 726 T3

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se utiliza como iniciador de radicales un peroxi-compuesto o un azo-compuesto.

5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se realiza la oxidación catalítica a una temperatura de desde 0 hasta 500°C.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se usa como agente oxidante un gas, que presenta del 5 al 100% en volumen de oxígeno.

10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque se realiza la oxidación catalítica a una presión de desde 1 hasta 100 bar.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65