



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

## CARTA PATENTE N.º PI 0410843-4

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0410843-4

(22) Data do Depósito : 07/05/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 16/12/2004

(51) Classificação Internacional : C07C 45/00

(30) Prioridade Unionista : 30/05/2003 US 10/449,859

(54) Título : PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CETONAS CÍCLICAS ALFA, BETA NÃO-SATURADAS ATRAVÉS DA DESIDROGENAÇÃO DE ÁLCOOIS ALÍLICOS CÍCLICOS SECUNDÁRIOS

(73) Titular : Renessenz LLC, Sociedade Norte-Americana. Endereço: 601 Crestwood St. Jacksonville, Florida 32208, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Gennadiy G. Kolomeyer. Endereço: 2506 Winged Elm Drive East, Jacksonville FL 32246, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Jacob S. Oyloe. Endereço: 1514 N. Rhodes Street, #305, Airlington, VA 22209, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 07/05/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 5 de Março de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes

15 de Novembro  
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
de 1889

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CETONAS CÍCLICAS ALFA, BETA NÃO-SATURADAS ATRAVÉS DA DESIDROGENAÇÃO DE ÁLCOOIS ALÍLICOS CÍCLICOS SECUNDÁRIOS**".

5 Campo da Invenção

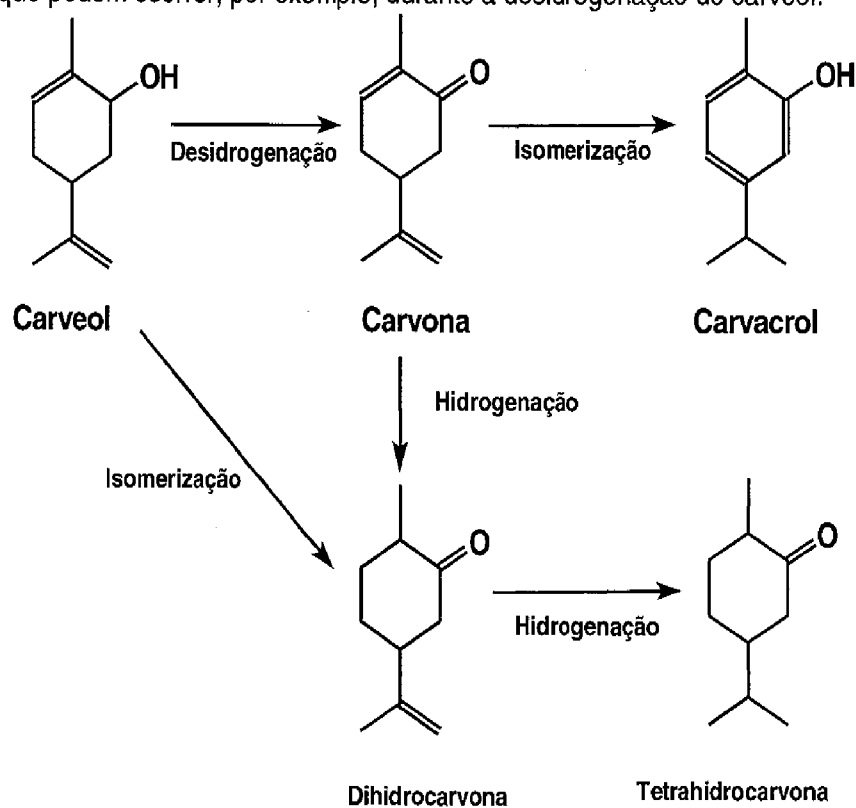
A presente invenção refere-se de um modo geral ao campo da síntese orgânica e mais especificamente a um processo para a fabricação de uma cetona cíclica alfa, beta não-saturada, compreendendo a desidrogenação de um álcool alílico secundário na presença de pelo menos um carboxilato de metal.

10 Antecedentes da Invenção

É conhecido que muitos álcoois podem ser desidrogenados de forma catalítica para os compostos de carbonila correspondentes (para uma informação geral, ver Hydlicky Milos, Oxidations in Organic Chemistry, ACS  
15 Monograph 186, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, página 132 e Smith M. B. e March J. Advanced Organic Chemistry, 5ª edição, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2001, páginas 1515 e 1516). Usualmente, a desidrogenação de álcoois permite a preparação dos compostos de carbonila objetivados com altos rendimentos e produção. Para essa finalidade tem  
20 sido tipicamente usados catalisadores de cobre, níquel e paládio para realizar a desidrogenação dos álcoois.

Uma tentativa para a produção de cetonas cíclicas alfa, beta não-saturadas, tais como carvona, pela desidrogenação catalítica de um álcool alícíclico cíclico secundário correspondente tal como carveol foi feita em  
25 1927 (Treibs W. e Schmidt, H. Ber., 1927, 60 B páginas 2335 - 2341). No entanto essa tentativa falhou tanto com catalisadores com base em cobre como em níquel, converteram o carveol em carvacrol e tetrahidrocarvona, porém não em carvona. Isso foi devido, em parte, a duas reações secundárias potenciais que podem acompanhar a desidrogenação catalítica de um  
30 álcool cíclico alílico secundário, tal como o carveol. Primeiro, ambos os materiais de partida e o produto possuem ligações duplas, as quais podem reagir com o hidrogênio que é produzido como um resultado da desidrogena-

ção. Em segundo lugar, essas ligações duplas se isomerizam com facilidade em temperatura elevada na presença de catalisadores para prover uma estrutura aromática. O esquema abaixo representa essas reações colaterais que podem ocorrer, por exemplo, durante a desidrogenação do carveol.



- 5            Antes da descoberta da presente invenção, a maioria dos métodos conhecidos para a preparação das cetonas cíclicas alfa, beta não-saturadas a partir de um álcool cíclico alílico secundário, tal como a preparação da carvona a partir do carveol, envolve algum tipo de reação de oxidação. Esses métodos podem ser divididos em duas categorias.
- 10            O primeiro desses dois métodos é conhecido como a oxidação de Oppenauer, no qual o hidrogênio é transferido do carveol para um composto de carbonila auxiliar. A Patente Japonesa JP 50/58031 descreve a oxidação do carveol na presença do isopropóxido de alumínio como o catalisador, a ciclohexanona como o aceitador do hidrogênio, e o xileno como o solvente. O rendimento de carvona 88% pura foi de 82%. Um rendimento melhor de carvona (91%) foi obtido através do emprego de um catalisador
- 15            de complexo de alumínio e três equivalentes de pivalaldeído como o aceita-

dor de hidrogênio em uma solução de cloreto de metileno (Takashi Ooi, et al., Syntesis, 2002, N° 2, páginas 279 a 291). O novo catalisador de complexo de alumínio usado nesse método (2,7-dimetil-1,8-bifenildióxi)bis(dialcôxialumínio) teve que ser preparado a partir de triálquialumínio, o que impôs ocupações com a segurança em uma escala industrial. As desvantagens comuns a todos os tipos de métodos de oxidação de Oppenauer incluem a sensibilidade do catalisador com relação à hidrólise, a necessidade da utilização de um composto auxiliar de carbonila (algumas vezes um grande excesso) e uma operação prolongada e de trabalho intenso.

O segundo de tais métodos é conhecido como oxidação com um reagente. A Patente Japonesa JP 50/58031 acima mencionada também descreve a oxidação do carveol para a carvona com trióxido de cromo em ácido sulfúrico concentrado com um rendimento de 93%. Entre outros reagentes sugeridos para a oxidação do carveol para a carvona estão, peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador de molibdênio (Trost, M.B. et al., Israel Journal of Chemistry, 1984, Vol 24, páginas de 134 a 143); N-metilmorfolino-N-óxido na presença de um catalisador de rutênio (Sharpless K. B. et al., Tetrahedon Letters, 1976, N° 29, páginas 2503 a 2506); hidroperóxidos na presença de catalisadores de molibdênio e vanádio (Lempers H.E.B. et al., J. Org. Chem. 1998, Vol. 63, páginas 1408 a 1413); e catalisadores de cobre (Rothenberg G., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1998, N° 2 páginas 2429 a 2434). Na maioria, senão em todas dessas reações são usados reagentes onerosos e catalisadores tóxicos e um grande excesso de reagente de oxidação é necessário, o que torna uma reação por oxidação bastante sem atrativos com relação à comercialização.

A ligação dupla da carvona que é conjugada com o grupo carbonila é marcadamente ativa como um aceitador de hidrogênio. Isso é porque, sob condições de desidrogenação comumente usadas a dihidrocarvona torna o produto principal da desidrogenação do carveol (ver, por exemplo a US 4.160.786, que descreve a isomerização das cicloalquenóis para cicloalcanonas na presença de catalisadores de cobre-cromita e menciona de forma

específica a conversão do carveol para a dihidrocarvona). Os catalisadores sustentados de paládio, platina e rutênio, que são freqüentemente usados na reação de desidrogenação, produzem fenóis e ciclohexanonas na ocasião da desidrogenação dos cicloalquenóis (carveol) ou cicloalcanonas (carvona).

- 5 Os exemplos de tais transformações podem ser encontrados na U. S. 4.929.762 e U. S. 5.817.891.

Em algumas ocasiões é empregado um método denominado de desidrogenação oxidante, para a produção de compostos de carbonila alfa,beta não-saturados a partir dos correspondentes álcoois alílicos. Os catalisadores utilizados neste processo incluem o cobre ou a prata metálicos. Com a utilização desse processo o geraniol foi convertido para citral (U. S. 5.241.122) e prenol para prenal (U. S. 6013843) em temperatura acima de 360°C. O nome desse processo - desidrogenação oxidante - sugere que essa não é uma desidrogenação verdadeira, na medida em que ela requer a presença de oxigênio que pode ser ou um oxidante ou um aceitador de hidrogênio. Não obstante, a desidrogenação oxidante nunca foi usada com sucesso para a produção de carvona, provavelmente devido a que ela opera em uma temperatura acima de 360°C, que causa a decomposição do carveol e da carvona e leva a rendimentos baixos e qualidade fraca.

- 20 Em outras tentativas, algumas enzimas foram descobertas como afetando esse tipo de transformação química (Hirata, T. et al., *Phytochemistry*, 2000, vol. 55 nº 4, páginas 297 a 303). O método enzimático tem em sua maior parte um interesse teórico e não pode ser usado para uma produção de carvona em grande escala.

- 25 Em geral, os catalisadores homogêneos são raramente usados em processos de desidrogenação (Blum, J. Biger, S. *Tetrahedron Letters*, 1970, Nº 21, páginas de 1825 a 1828). Especificamente, na presença desses catalisadores homogêneos que podem possivelmente afetar a desidrogenação dos álcoois alílicos a isomerização para compostos de carbonila saturados, porém não a desidrogenação para os compostos de carbonila não-saturados correspondentes, foi observada (ver a revisão por van der Drift, R. C. et al., *J. Organomet. Chem.* 2000, Nº 650, páginas de 1 a 24).

Existem alguns exemplos da desidrogenação homogênea de álcoois. No entanto, foram usados somente como substratos os álcoois saturados (Fragale, C. et al., J. Molecular Catalysis, 1979, Vol. 5, páginas 65 a 73). De modo interessante, a maioria dos exemplos relatada não se referiam a desidrogenação, porém, ao contrário a reações de transferência de hidrogênio, que envolvem os aceitadores de hidrogênio. Desse modo, não existe indicação na literatura de patentes ou científica que a carvona ou qualquer outras cetonas cíclicas alfa, beta não-saturadas conjugadas podem ser preparadas através da desidrogenação catalítica do álcool alílico correspondente.

Além disso, os catalisadores de desidrogenação homogêneos que têm sido usados são compostos complexos de metais de transição escolhidos a partir dos grupos seis até dez da Tabela Periódica. Em contraste, a presente invenção também proporciona um método que utiliza carboxilatos de metais escolhidos dos grupos dois e doze da Tabela Periódica. Como discutido abaixo, e de acordo com a presente invenção, esses carboxilatos são catalisadores de desidrogenação homogêneos eficazes que permitem a produção seletiva de cetonas cíclicas alfa, beta - não-saturadas a partir dos correspondentes álcoois alílicos cíclicos através de um verdadeiro mecanismo de desidrogenação.

#### 20 Sumário da Invenção

Entre outros aspectos, a presente invenção é baseada em parte na descoberta surpreendente que os carboxilatos de metais dos grupos dois e doze da Tabela Periódica podem atuar como catalisadores homogêneos seletivos para a desidrogenação de um álcool alílico cíclico secundário para a formação de uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada.

Em um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para a fabricação de uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada, que compreende a desidrogenação de um álcool secundário acíclico cíclico na presença de pelo menos um carboxilato de metal, em um ambiente de reação sob condições eficazes para o provimento de uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada.

Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona ainda

etonas cíclica alfa, beta - não-saturadas, produzidas através dos processos descritos nesta especificação.

Vantagens e modalidades adicionais da invenção ficarão óbvios a partir da descrição, ou podem ser aprendidos através da prática da invenção. Outras vantagens da invenção também serão realizadas e alcançadas por meio dos elementos e combinações mostradas de forma específica nas reivindicações em anexo. Desse modo, deve ser entendido que ambos a descrição geral anterior e a descrição detalhada a seguir são a título de exemplo e explicativas de determinadas modalidades da invenção, e são, por esse motivo não restritivas da invenção como reivindicada.

#### Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção pode ser entendida de forma mais fácil com referência à descrição detalhada que se segue e a qualquer exemplo provido na mesma. Também deve ser entendido que esta invenção não está limitada às modalidades e aos métodos específicos descritos abaixo, na medida em que os componentes e/ou as condições de reação específicas podem variar. Além disso, a terminologia usada na presente especificação é usada somente para a finalidade de descrever modalidade particulares da presente invenção e não é destinada a ser limitativa de qualquer forma.

Deve ser observado que, na forma usada na especificação e nas reivindicações em anexo, as formas singulares "um", "uma" e "o/a" compreendem referências plurais a não ser que o contexto determine claramente de outra forma. Por exemplo, a referência a um composto no singular é destinada a compreender uma pluralidade de componentes.

As faixas podem ser expressas nesta especificação como "cerca" ou "aproximadamente" um valor específico e/ou "cerca" ou "aproximadamente" um outro valor específico. Quando uma tal faixa é expressa, uma outra modalidade compreende a partir de um valor específico e/ou até o outro valor específico. De modo similar, quando os valores são expressos como aproximações, através do uso antecedente de "cerca" será entendido que o valor específico forma outra modalidade.

Na forma usada nesta especificação, os metais do Grupo II e do

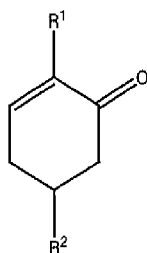
Grupo XXII estão destinados a incluir aqueles metais que pertencem aos Grupos II e XXII da Tabela Periódica.

Na forma usada nesta especificação, o termo alquila se refere a um grupo de hidrocarboneto parafínico, que pode ser derivado a partir de um alcano através da queda de um hidrogênio a partir da fórmula. Os exemplos não-limitativos incluem os derivados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alcanos, tais como metila, etila, propila, isopropila, butila, terc-butila e isobutila. Para essa finalidade, deve ser entendido que qualquer substituinte de alquila adequado para ser usado na presente invenção pode ser um substituinte de alquila de cadeia ramificada ou de cadeia linear.

Na forma usada nesta especificação, o termo "alquenila" se refere a um substituinte derivado a partir da classe dos hidrocarbonetos não-saturados tendo uma ou mais ligações duplas. Aqueles que contem somente uma ligação dupla são referidos como alquenos ou substituintes de alquenila. Aqueles com duas ou mais ligações duplas são denominados de alcadienos (alcadienila), alcatrienos (alcatrienila) e assim por diante. Os exemplos não-limitativos incluem etileno, propileno, butileno e os semelhantes. Para esta finalidade, deve ser entendido que um substituinte de alquenila adequado para ser usado na presente invenção pode ser substituído ou não-substituído.

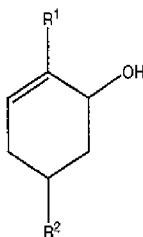
Na forma usada nesta especificação, o termo "arila" se refere a um composto ou substituinte cujas moléculas tem uma estrutura de anel característica do benzeno, naftaleno, fenantreno, antraceno e os semelhantes. Isso quer dizer que um grupo arila contém tipicamente ou o anel dos benzenos com seis carbonos no anel ou os 6 anéis de carbono condensados dos outros derivados aromáticos. Por exemplo, um grupo arila pode ser um grupo fenila ou um grupo naftila. Para esse fim, deve ser entendido que os substituintes de arila adequados para serem usados com a presente invenção podem ser substituídos ou não-substituídos.

Na forma usada nesta especificação, cetona cíclica alfa, beta - não-saturada se refere a cetonas cíclicas que tenham a estrutura que se segue:



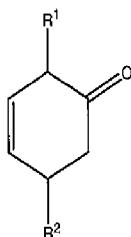
na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são selecionados independentemente de entre os grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquila, grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquenila ou grupos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> arila de cadeia linear ou cadeia ramificada.

- 5 Na forma usada nesta especificação, um álcool alílico cíclico secundário se refere a um álcool alílico cíclico que tenha a estrutura geral que se segue:



na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são selecionados independentemente de entre os grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquila, grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquenila ou grupos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> arila de cadeia linear ou cadeia ramificada.

- 10 Na forma usada nesta especificação, uma cetona cíclica, beta,gama - não-saturada se refere a uma cetona cíclica que tenha a estrutura geral que se segue:



- 15 na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são selecionados independentemente de entre os grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquila, grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquenila ou grupos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> arila, de cadeia linear ou cadeia ramificada.

Na forma usada nesta especificação, o termo "eficaz" ou as expressões "quantidade eficaz" ou "condições eficazes para" significa que uma tal quantidade ou condição de reação é capaz de realizar a função do composto ou a propriedade para a qual uma quantidade eficaz é expressa.

Como será mostrada abaixo, a quantidade exata requerida irá variar a partir de uma modalidade para a outra, dependendo de variáveis reconhecidas tais como o composto ou os materiais do composto empregado e as condições de processamento observadas. Desse modo, não é sempre possível especificar uma "quantidade eficaz" ou "condição eficaz para" exata. No entanto, deve ser entendido que uma quantidade eficaz apropriada será determinada com facilidade por uma pessoa comum versada na técnica com a utilização somente da experimentação de rotina.

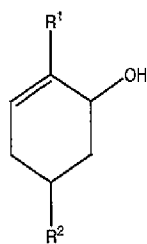
Na forma usada nesta especificação, a expressão "ambiente de reação" se refere ao meio no qual a desidrogenação da tem lugar. Por exemplo, e sem limitação, o ambiente de reação ou meio de reação no qual a reação de desidrogenação da presente invenção tem lugar, pode ser um álcool acíclico cíclico secundário.

De forma alternativa, o ambiente de reação ou meio de reação pode compreender, pelo menos um solvente opcional.

Na forma usada nesta especificação, os termos "opcional" ou "opcionalmente" significa o evento ou circunstância descrita que se segue pode ou não ocorrer, e que a descrição inclui ocasiões nas quais o referido evento ou circunstância ocorra e ocasiões em que não ocorra. Por exemplo, a frase "alquila inferior opcionalmente substituída" significa que o grupo de alquila inferior pode ou não ser substituído e que a descrição inclui tanto a alquila inferior não substituída como a alquila inferior na qual existe substituição.

Como relatado acima, em um primeiro aspecto a presente invenção proporciona um processo para a fabricação de uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada, que compreende a desidrogenação de um álcool alílico cíclico secundário na presença de pelo menos um carboxilato de metal, em um ambiente de reação sob condições eficazes para prover uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada.

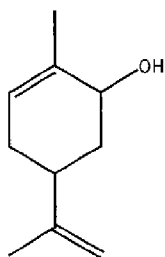
De acordo com a invenção, os álcoois alílicos cíclicos secundários adequados incluem aqueles álcoois que tenham a estrutura geral da fórmula (I):



(I)

na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são selecionados independentemente de entre os grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquila, grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquenila ou grupos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> arila de cadeia linear ou cadeia ramificada. Em um aspecto de preferência da invenção, o

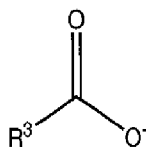
5 álcool alicíclico cíclico secundário é o carveol e é representado pela fórmula estrutural (III) abaixo:



(III)

Como declarado acima, o processo de desidrogenação da presente invenção é realizado na presença de pelo menos um catalisador de

10 carboxilato de metal. Os catalisadores de carboxilato de metal são carboxilatos de metal selecionados a partir dos Grupos II e XXII da Tabela Periódica, que incluem magnésio, cálcio e zinco. De acordo com um aspecto da invenção, o carboxilato de metal compreende uma parte de carboxilato que tem a estrutura geral:

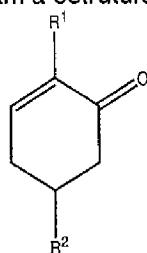


15 na qual R<sup>3</sup> é selecionado de entre grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila de cadeia linear ou ramificada, cujos grupos podem ser ainda substituídos por um ou mais radicais de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila de cadeia linear ou ramificada. Em um aspecto, um carboxilato de preferência é o estearato. De forma alternativa, em um outro aspecto, o carboxilato é um etilhexanoato ou um octanoato. Por esse

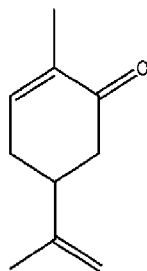
20 motivo, de acordo com esses aspectos, o catalisador de carboxilato de metal adequado para ser usado na presente invenção inclui, sem limitação, o es-

tearato de magnésio (comercialmente disponível da Aldrich Company), 2-etilexanoato de cálcio (comercialmente disponível da Shepherd Chemical Company) e 2-etilexanoato de zinco (também comercialmente disponível da Shepherd Chemical Company).

- 5 Como descrito nesta especificação, o processo da presente invenção é útil para a fabricação de uma variedade de cetonas cíclicas alfa, beta - não-saturadas, que tenham a estrutura geral:



- na qual R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são selecionados independentemente de entre os grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquila, grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquenila ou grupos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> arila de cadeia  
 10 linear ou cadeia ramificada. Para esse fim, será compreendido e observado por uma pessoa comum versada na técnica, a cetona cíclica alfa, beta - não-saturada desejada específica para ser fabricada será dependente da partida do álcool alílico cíclico secundário como descrito anteriormente. Em um aspecto, o processo da presente invenção é especificamente útil para a prepa-  
 15 ração da carvona, uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada, que tem a estrutura como se segue:



- Usando condições de reação apropriadas, não somente os álcoois alílicos como também alguns outros álcoois podem ser convertidos aos compostos carbonila correspondentes. Por exemplo, o dihidrocarveol foi  
 20 convertido para a dihidrocarvona, embora a velocidade desta reação tenha sido mais vagarosa, o que indica que os álcoois alílicos se submetem a uma desidrogenação catalisada com carboxilato de metal mais rápida do que os seus análogos saturados.

Na presença de carboxilatos de metal uma observável velocidade de desidrogenação do carveol pode ser observada a cerca de 210°C. No entanto para ser alcançada uma velocidade de reação razoável o processo deve ser executado a cerca de 215 a 260°C. A uma temperatura mais elevada à seletividade da desidrogenação do carveol começa a decrescer.

De acordo com a presente invenção, a desidrogenação do carveol é executada na presença de um carboxilato de metal em temperatura elevada sob pressão atmosférica ou reduzida como um processo de batelada ou semicontínuo com a adição opcional de um solvente.

Para esse fim, a otimização do processo como descrito nesta especificação, poderia ser possível com a utilização de somente a experimentação de rotina. Por exemplo, através do controle da pressão residual (por exemplo, o vácuo) a mistura de reação pode ser refluxada na temperatura desejada no sistema. Além disso, a escolha da combinação de temperatura desejada e da pressão residual pode controlar a concentração do carveol no sistema e, dessa forma, o tempo de contato entre o catalisador e o carveol. E, finalmente, essa combinação de parâmetros, por exemplo, pressão, concentração de carveol, e tempo de contato, pode ser usada para a seleção de uma velocidade de alimentação de, por exemplo, de carveol ou da mistura que contém o carveol com relação ao sistema.

A reação não exige um solvente, embora a adição de um solvente possa ser vantajosa para serem alcançados altos rendimentos em um modo de batelada para o aumento da transferência de calor e o abaixamento da viscosidade em um modo semicontínuo. Os exemplos de solvente incluem, porém não estão limitados a hidrocarbonetos individuais de alto ponto de ebulição e suas misturas (pentadecano, óleos minerais brancos, etc.), éteres (éter de difenila, éter de dimetil de tetraetileno glicol), ou misturas de hidrocarbonetos e éteres. A quantidade de solvente pode variar a partir de 10% até 200% com base no carveol de partida. Mesmo quantidades maiores de solvente podem ser empregadas. No entanto isso poderia levar a uma utilização do equipamento menos eficaz.

O processo da presente invenção na forma descrita nesta espe-

cificação pode ser realizado com sucesso em virtualmente qualquer escala.

A quantidade de catalisador pode ser expressa em termos do álcool secundário de partida ou do total da mistura de reação. Por exemplo, a quantidade de carboxilato pode variar a partir de cerca de 0,5% por peso ou menos até cerca de 100% por peso ou mais com relação ao álcool secundário. Por exemplo, exemplos específicos de quantidades adequadas podem incluir 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 % por peso e as faixas entre os mesmos.

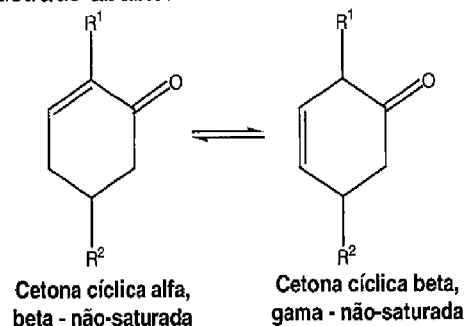
Além disso, a quantidade do catalisador de carboxilato de metal é selecionada para prover a velocidade de reação desejada e pode variar dependendo da técnica de reação empregada. Por exemplo, quando o processo é executado em um modo de batelada, o carboxilato pode estar presente em uma quantidade de cerca de 1% até cerca de 4% por peso com base no álcool secundário de partida, ou de cerca de 0,5% até cerca de 2% por peso com base na mistura de reação total. Para os processos executados no modo contínuo, o carboxilato de metal pode estar presente no sistema, com base na produção, de cerca de 0,01 até cerca de 1 g de álcool secundário para 1 grama de catalisador por hora.

Para a execução de uma desidrogenação por batelada o carveol ou as correntes que contêm o carveol são misturadas com o catalisador e possivelmente com um solvente em qualquer seqüência. Em seguida a mistura resultante é aquecida em uma temperatura desejada. É aconselhável, embora não necessária, a remoção de qualquer água contida no solvente opcional ou na alimentação através de destilação (adicionando possivelmente um agente de formação de azeotropo) antes da adição do catalisador com a finalidade da proteção do catalisador com relação à hidrólise. Diversos hidrocarbonetos com pontos de ebulição apropriados podem servir como agentes de formação de azeotropo. A desidrogenação pode ser executada em uma temperatura de refluxo, pressão atmosférica ou sob vácuo. A temperatura de refluxo podem ser controlada através da adição de um ou mais solventes ou através do ajuste da pressão.

Para a execução de um processo semicontínuo, uma mistura de

catalisador e de solvente pode ser aquecida até a temperatura (tipicamente 220 a 250°C) e pressão (tipicamente de 10 a 100 mm de Hg), desejadas no pote de alambique de uma coluna de destilação eficiente o bastante para a separação da carvona do carveol. Em seguida a corrente que contém a carvona ou o carveol é adicionada de forma contínua através do pote de alambique em uma velocidade específica. Como a carvona tem um ponto de ebulição mais baixo, ela é removida de modo contínuo a partir do topo da coluna de destilação, enquanto que o carveol permanece no pote. A adição do carveol e a remoção da carvona são continuadas até que o catalisador perca a sua atividade (tipicamente de 96 a 120 horas). Os processos semicontínuos permitem um melhor rendimento da carvona quando comparado com o processo de batelada devido a que o produto é removido da zona de reação tão logo ele é formado impedindo dessa forma a formação de produtos secundários.

Em altas temperaturas, na presença de um catalisador, é possível que a cetona cíclica alfa, beta - não-saturada irá existir em equilíbrio com o seu isômero não-conjugado, uma cetona cíclica beta, gama - não-saturada, como ilustrado abaixo.



Em casos nos quais o isômero beta,gama - não-saturada tem um ponto de ebulição mais baixo do que o da cetona cíclica alfa, beta - não-saturada conjugada objetivada, a cetona cíclica beta, gama - não-saturada seria removida primeiro durante as condições de refluxo. Por essa razão, um produto de uma desidrogenação semicontínua de um álcool alílico secundário adequado pode conter uma quantidade observável da cetona cíclica beta, gama - não-saturada além da cetona cíclica alfa, beta - não-saturada objetivada. Por exemplo a espicatona, o isômero da carvona, cetona cíclica beta,

gama - não-saturada não conjugada, tem um ponto de ebulição mais baixo do que o da carvona e sob as condições de refluxo é removido em primeiro lugar. Por essa razão, um produto de uma desidrogenação semicontínua de um carveol pode conter uma quantidade observável de espicatona, uma  
5 quantidade tipicamente na faixa a partir de cerca de 4 até cerca de 8%.

Uma cetona cíclica beta, gama - não-saturada, tal como a espicatona, pode ser isomerizada de volta para a cetona cíclica alfa, beta - não-saturada através do aquecimento do produto da reação de desidrogenação para uma temperatura acima de 200°C ou através do tratamento do produto  
10 da reação de desidrogenação com uma solução de hidróxido de sódio em ou acima de 80°C em um processo de batelada. Por exemplo, de acordo com o processo da presente invenção, a preparação da carvona a partir do carveol pode prover uma quantidade mínima indesejada de espicatona, o isômero não-conjugado de cetona cíclica alfa, gama - não-saturada da carvona.  
15 Através do aquecimento do produto da desidrogenação acima de 200°C ou através do tratamento com uma solução de hidróxido de sódio a acima de 80°C em um processo de batelada, a espicatona pode, por essa razão ser isomerizada de volta para prover um rendimento mais alto do produto desejado.

20 Depois da etapa de isomerização da espicatona, a desidrogenação semicontínua do carveol permite um rendimento de 97% em peso de carvona 95% pura (o resto de 5% é em sua maioria dihidrocarvona, que por si própria é um componente valioso do óleo de hortelã). O fracionamento adicional produz uma fragrância de qualidade de aromatização de carvona  
25 99,6% pura (ou mais elevada), com um rendimento de 90% com base no carveol de partida.

Será ainda observado, por ocasião da prática do processo da presente invenção que o processo de desidrogenação descrito nesta especificação não altera a atividade ótica do álcool alílico cíclico secundário de  
30 partida. Por esse motivo um álcool cíclico alicíclico secundário levogiro, tal como o 1-carveol pode ser convertido com sucesso para uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada levogira, tal como a 1-carvona. Da mesma forma, o

mesmo processo se mantém verdadeiro se a cetona cíclica alfa, beta - não-saturada dextrogira for o produto desejado. Desse modo, a presente invenção oferece um processo conveniente, prático, seletivo, relativamente barato e amigável com relação ao meio ambiente, para a preparação de isômeros  
5 opticamente puros de cetonas cíclicas alfa, beta - não-saturadas, quando elas possuem um centro assimétrico.

### EXEMPLOS

Os exemplos que se seguem são colocados de modo a prover àquelas pessoas comuns versadas na técnica com uma descoberta e uma  
10 descrição completa de como os compostos, composições, artigos, dispositivos e/ou métodos reivindicados nesta especificação podem ser feitos e avaliados, e são destinados a ser puramente oferecidos a título de exemplo da invenção e não estão destinados a limitar o âmbito do que os inventores consideram como a sua invenção. Tem sido feitos esforços para assegurar a  
15 exatidão com relação aos números (como por exemplo, quantidades, temperatura, etc.); no entanto, alguns erros e desvios podem ter ocorrido. A não ser que indicado de outra forma, as partes são partes por peso, e a temperatura é em graus C.

#### EXEMPLO 1

20 Uma mistura de 30 g de 1-carveol e 0,6 g de octoato de zinco (teor de zinco 18%; Shepherd Chemical Company) foi aquecida a 228 a 230°C em um frasco equipado com um agitador, sonda de temperatura e condensador de refluxo. Periodicamente a mistura de reação foi submetida à amostragem e analisada através de GC em uma coluna capilar polar de 30  
25 metros. Depois de 2 horas a mistura de reação continha 79% de 1-carvona e 8% de 1-carveol não-reagido (92% de conversão do 1-carveol e 85,8% de seletividade com relação a 1-carvona).

#### EXEMPLO 2

30 Uma mistura de 100 g de 1-carveol, 3 g de octoato de zinco (teor de zinco 22%; Shepherd Chemical Company), 80 g de dodecano foi refluxada a 215 a 217°C. A água foi removida com a utilização de um retentor de Dean-Stark. A mistura de reação foi periodicamente amostrada em análise

GC. Depois de 10 horas a mistura de reação continha 79% de carvona e 15% de carveol (conversão de 83%, seletividade de 95%).

### EXEMPLO 3

Uma mistura de 80 g de 1-carveol, 2,5 g de octoato de cálcio (teor de cálcio 10%; Shepherd Chemical Company), 80 g de éter de dimetil de tetraetileno glicol, e 20 g de cis-pinano foi refluxada a 224 a 225°C. A água foi removida com a utilização de um retentor de Dean-Stark. A mistura de reação foi periodicamente amostrada em análise GC. Depois de 5 horas a mistura de reação continha 28% de carvona e 61% de carveol (conversão de 39%, seletividade de 71,8%).

### EXEMPLO 4

Uma mistura de 80 g de carveol, 2,7 g de estearato de magnésio, 80 g de éter de dimetil de tetraetileno glicol, e 20 g de cis-pinano foi refluxada a 224 a 225°C. A água foi removida com a utilização de um retentor de Dean-Stark. A mistura de reação foi periodicamente amostrada em análise GC. Depois de 5 horas a mistura de reação continha 20% de carvona e 69% de carveol (conversão de 31%, seletividade de 64,5%).

### EXEMPLO 5

Uma mistura de 80 g de 1-carveol, 3 g de octoato de zinco (teor de zinco 22%; Shepherd Chemical Company), 80 g de éter de difenil, e 16 g de cis-pinano foi refluxada a 224 a 225°C. A água foi removida com a utilização de um retentor de Dean-Stark. A mistura de reação foi periodicamente amostrada em análise GC. Depois de 6 horas a mistura de reação continha 82% de carvona e 3% de carveol (conversão de 97%, seletividade de 84%).

### EXEMPLO 6

#### Desidrogenação Semicontínua de 1-carveol.

Uma mistura de 450 g de óleo mineral e 200 g de octoato de zinco (22% de zinco) foi aquecida em um frasco redondo de 2 litros de uma coluna de destilação (25 placas em teoria) para 240°C a 50 mm de Hg. Em seguida 7080 g de uma mistura contendo 1-carveol (10,5% de 1-carvona e 72,5% de 1-carveol) foi adicionada através do frasco redondo em uma velocidade de 60 g por hora durante 118 horas. A proporção de refluxo e a taxa de retirada

do produto foram ajustadas de uma tal forma de modo a manter a temperatura do frasco redondo a 240 - 250°C e o teor residual de carveol no produto (destilado) abaixo de 3,5%. O total de 6800 g do produto da desidrogenação foi recolhido. Ele continha 4,1 % de espicatona, 74,3% de carvona e 3,2% de carveol (conversão do carveol foi de 95,7% e a seletividade com relação a carvona mais a espicatona foi de 93%).

#### Isomerização da Espicatona para Carvona.

O produto da desidrogenação foi agitado a 100°C durante 2 horas com 25% (por peso) de solução aquosa a 10% de hidróxido de sódio. A concentração da espicatona se reduziu para 0,2% e a concentração da carvona aumentou para 78,2%. Depois que a solução cáustica foi separada, a camada orgânica foi neutralizada com ácido acético e lavada com água. A 1-carvona com a fragrância e a qualidade de aroma 99,6% pura foi isolada com a utilização de métodos convencionais de separação.

#### 15 Isomerização da Espicatona para a Carvona (Método Alternativo).

O produto da desidrogenação foi agitado a 225°C durante 3 horas. A concentração da espicatona se reduziu para 0,2% e a concentração da carvona aumentou para 78,1%. A 1-carvona com a fragrância e a qualidade de aroma 99,6% pura foi isolada com a utilização de métodos convencionais de separação.

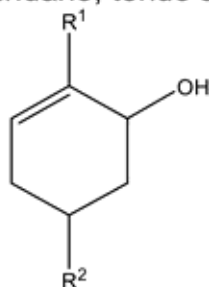
Através de todo este pedido de patente, no qual diversas publicações foram referenciadas, a descrição total de tais publicações ficam incorporadas dentro desta especificação por referência com relação a todas as finalidades.

Embora esta invenção tenha sido descrita em conexão com as modalidades de preferência e os exemplos específicos, não está destinada a limitar o âmbito da invenção as modalidades específicas mostradas, porém, ao contrário, ela está destinada a cobrir tais alternativas, modificações e equivalentes na forma em que possam ser incluídos dentro do espírito e do âmbito da invenção como definida pelas reivindicações em anexo. Por exemplo, existem numerosas variações e combinações de componentes e ou condições, tais como, por exemplo, o composto de álcool secundário ali-

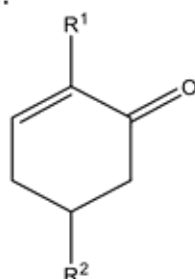
cíclico, o carboxilato de metal específico e as condições de reação que podem ser usadas para otimizar os resultados obtidos a partir das modalidades descritas. Para esse fim, uma pessoa versada na técnica irá observar que na prática da presente invenção, somente a experimentação razoável de rotina  
5 será necessária para a otimização de tais condições com relação ao resultado desejado.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma cetona alfa, beta-cíclica não-saturada, caracterizado pelo fato de que compreende a desidrogenação de um álcool cíclico alílico secundário, tendo a estrutura geral:



5 na presença de pelo menos um carboxilato metálico do Grupo 2 ou Grupo 12, em um ambiente de reação sob aquecimento a temperaturas na faixa de 210 a 260°C, de forma a propiciar uma cetona alfa, beta-cíclica não-saturada de estrutura geral:



10 em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são selecionados independentemente dos grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquila, grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquenila ou grupos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> arila de cadeia linear ou ramificada.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool cíclico alílico secundário é o carveol e a cetona alfa, beta-cíclica não-saturada é a carvona.

15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal é o magnésio, cálcio, zinco, ou qualquer combinação dos mesmos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um carboxilato metálico é o estearato de magnésio, 20 2-etilexanoato de cálcio, 2-etilexanoato de zinco, ou qualquer combinação dos mesmos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o ambiente de reação compreende um hidrocarboneto alifático ou solvente éter.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ambiente de reação é aquecido a uma temperatura dentro da  
5 faixa de 215°C a 260°C.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CETONAS CÍCLICAS ALFA, BETA NÃO-SATURADAS ATRAVÉS DA DESIDROGENAÇÃO DE ÁLCOOIS ALÍLICOS CÍCLICOS SECUNDÁRIOS"**.

5           A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de uma cetona cíclica alfa, beta - não-saturada, tal como a carvona, que compreende a desidrogenação de um álcool alílico cíclico secundário, tal como o carveol, na presença de pelo menos um carboxilato de metal. O processo pode ser realizado de um modo do tipo de batelada ou contínuo. Os  
10 exemplos de carboxilatos de metal adequados incluem o estearato de magnésio, o 2-etilexanoato de cálcio e o 2-etilexanoato de zinco.