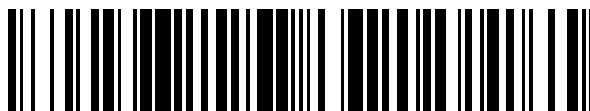


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 632**

51 Int. Cl.:

C07C 51/14 (2006.01)
C07C 53/126 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
B01J 31/30 (2006.01)
C07C 53/128 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2017** **E 17209307 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3502082**

54 Título: **Procedimiento para la hidroxicarbonilación de diisobuteno catalizada con Pd: influencia del disolvente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2020

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA 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 2 777 632 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: influencia del disolvente

La invención se refiere a un procedimiento para la hidroxicarbonilación de diisobuteno catalizada con Pd: influencia del disolvente.

- 5 En la producción de polímeros, productos farmacéuticos, disolventes y aditivos de productos alimenticios 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.

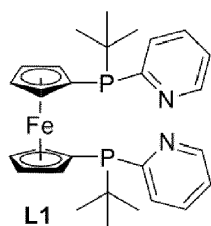
- 10 La hidrocarboxilación de olefinas es un método muy prometedor y ecológico para la obtención de ácidos carboxílicos. La producción de ácido acético se efectúa mediante carbonilación de metanol, que se realiza con yoduro. En la reacción de Koch se cataliza la adición de agua y monóxido de carbono 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.

- 15 El documento WO2014/ 005854 da a conocer un procedimiento de dos etapas para la producción de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico a partir de diisobutileno. 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.

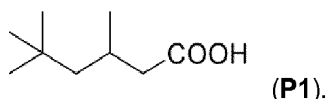
Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

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:



- 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.

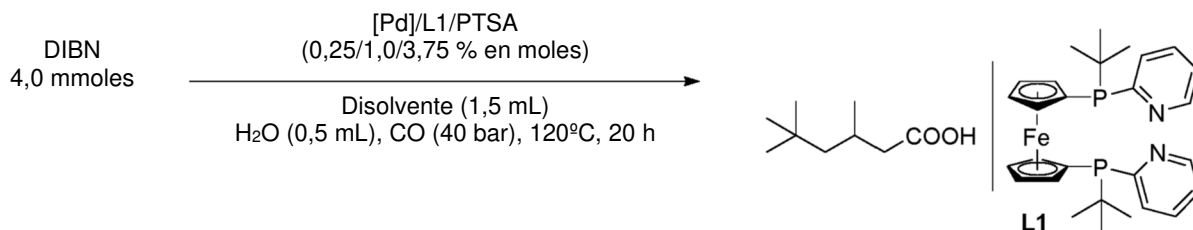
En una variante del procedimiento, el procedimiento comprende el paso de reacción adicional g):

g) adición de ácido p-toluenosulfónico (PTSA).

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 20 bar a 60 bar. Preferentemente en el intervalo de 30 bar a 50 bar.

A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de un ejemplo de realización.



10 Se cargó un vial de 4 mL con [Pd(acac)₂] (3,05 mg, 0,25 % en moles), L1 (20,64 mg, 1,0 % en moles), PTSA*H₂O (28,5 mg, 3,75 % en moles) y una vara agitadora desecada en el horno. Después se cerró el vial con séptums (caucho de estireno-butadieno revestido con PTFE) y tapa de resina fenólica. El vial se evacuó tres veces y se cargó de nuevo con argón. Con una jeringa se añadieron al vial H₂O (0,5 ml), ácido acético (1,5 ml) y diisobuteno (DIBN) (4,0 mmol). 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 40 bar a temperatura ambiente. La reacción se realizó 20 h a 120°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura

15 ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Después se añadió isooctano (100 ul) como patrón interno. Se midió la conversión mediante análisis por GC.

Se repitió el ensayo descrito anteriormente bajo variación del disolvente. Se mantuvieron todos los demás parámetros.

Los resultados se reúnen en la siguiente tabla.

Entrada	Disolvente	Conversión (%)
1	Ácido 3,5,5-trimetilhexanoico	88
2	Ácido fórmico	48
3*	Ácido acético	>99

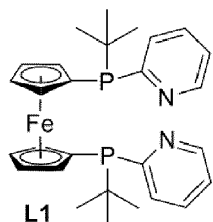
20 * Procedimiento según la invención

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

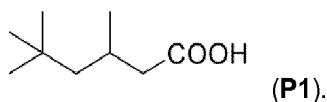
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

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



- 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.

- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo el procedimiento el paso de reacción adicional g):

g) adición de ácido p-toluenosulfónico.

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).

- 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 20 bar a 60 bar.