

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 524 405**

(51) Int. Cl.:

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2012 E 12155593 (2)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2628723**

(54) Título: **Nuevo procedimiento para fabricar metil-limonitrilo**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2014

(73) Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

(72) Inventor/es:

BEUMER, RAPHAEL;
BONRATH, WERNER;
DORN, SILKE y
WILDERMANN, ANGELA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 524 405 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

Nuevo procedimiento para fabricar metil-limonitrilo

5 Sumario e información de antecedentes

La presente invención está dirigida a un procedimiento para la fabricación de metil-limonitrilo. Metil-limonitrilo es una mezcla de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo (compuesto A), 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo (compuesto B) y 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo (compuesto C).

10 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende la etapa de hacer reaccionar 6-metil-5-octen-2-ona (6-etil-5-hepten-2-ona; EH) con ácido cianoacético y separar agua y dióxido de carbono, en el que la reacción y la separación de agua y dióxido de carbono se llevan a cabo en presencia de una base y una co-base y en un disolvente orgánico como se muestra en la Fig. 1.

15 El documento WO2009/013199 describe un procedimiento para preparar etil-geranonitrilo.

20 Hay una demanda creciente de sustituir geranilnitrilo por otra fragancia, que no tenga los inconvenientes toxicológicos de geranilnitrilo.

25 Es ya conocido que metil-limonitrilo, una mezcla de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo (compuesto A), 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo (compuesto B) y 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo (compuesto C), donde la cantidad de 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo y 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo en la mezcla está en el intervalo de 10 a 30% en peso, basado en el peso total de la mezcla, tiene propiedades olfativas similares a geranilnitrilo.

30 Esto se aplica especialmente a metil-limonitrilo, en donde

la relación de compuesto A (3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo) en metil-limonitrilo está en el intervalo de 60 a 90% de la norma (preferiblemente 70 a 85% de la norma, más preferiblemente 76 a 83% de la norma, más preferiblemente alrededor de 80% de la norma),

35 la proporción de compuesto B (7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo) está en el intervalo de 0 a 10% de la norma (preferiblemente 0 a 5% de la norma, más preferiblemente 0 a 2% de la norma, lo más preferiblemente alrededor de 0% de la norma), y

40 la proporción de compuesto C (3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo) en metil-limonitrilo está en el intervalo de 10 a 30% de la norma (preferiblemente 15 a 25% de la norma, más preferiblemente 17 a 22% de la norma, más preferiblemente alrededor de 20% de la norma), todos basados en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las proporciones de A, B y C indicadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma,

45 y la cantidad total de metil-limonitrilo en la mezcla, es decir, la pureza, es 95-100% del área (preferiblemente 97-100% del área, más preferiblemente 98-100% del área) según se determina por cromatografía de gases (GC), con lo que las condiciones para la medición se eligen de manera que todos los 10 estereoisómeros (véase la Fig. 2)

40 muestran picos distintos en el cromatograma de gases.

Para ilustrar adicionalmente el significado de "% de la norma" se da un ejemplo:

45 En caso de que haya un producto del proceso con una pureza de metil-limonitrilo de 95% del área y con una cantidad de compuesto A de 80% de la norma ($A: (A + B + C) = 80\%$), una cantidad de compuesto B de 0% de la norma y una cantidad de compuesto C de 20% de la norma, que en realidad significa que la cantidad de compuesto A en el producto del proceso es de 76% del área ($0,95 \times 80\%$), la cantidad de compuesto B en el producto del proceso es 0% del área y la cantidad de compuesto C en el producto del proceso es 19% del área ($0,95 \times 20\%$), basado en el peso total del producto del proceso.

50 Un producto de este tipo ya es vendido por Givaudan bajo el nombre comercial "lemonile". Lemonile es una mezcla de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo, 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo, y 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo, en donde la relación 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo: 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo: 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo = 80: 0: 20 con una pureza de > 98% del área.

55 En la actualidad no hay ningún procedimiento conocido para la fabricación de un producto de este tipo de una manera eficiente y económica a escala industrial.

Descripción detallada

60 Por lo tanto, esta necesidad se cumple por la presente invención, que está dirigida a un procedimiento para la fabricación de una mezcla que comprende 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo y 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo que comprende las siguientes etapas:

65 a) hacer reaccionar 6-metil-5-octen-2-ona con ácido cianoacético y separar dióxido de carbono y agua, en donde la reacción y la separación de dióxido de carbono y agua se llevan a cabo en presencia de una base y una co-base en un disolvente orgánico, en donde la base es piridina, en donde la co-base es 1,4-diamino-

5 butano, y en donde el disolvente orgánico es un disolvente que forma un heteroazeótropo con agua;
 b) separar el disolvente y la piridina de la mezcla de reacción obtenida después de haber realizado la etapa
 a) o la etapa c) mediante destilación para obtener una mezcla de reacción;
 c) isomerizar la mezcla de reacción obtenida después de haber realizado la etapa a) o la etapa b) para
 obtener una mezcla de reacción isomerizada;
 con lo que la etapa b) se puede realizar antes o después de la etapa c).

10 Materiales de partida:
 Ácido cianoacético (CNA) y 6-metil-5-octen-2-ona (6-ethyl-5-hepten-2-ona; EH) se utilizan como materiales de partida.
 Habitualmente, la relación molar de CNA a EH está en el intervalo de (0,5 a 1,5 mol): 1 mol, preferiblemente en el
 intervalo de (0,7 a 1,3 mol): 1 mol, más preferiblemente en el intervalo de (0,75 a 1,1 mol): 1 mol, lo más
 preferiblemente en el intervalo de (0,9 a 1,1 mol): 1 mol.

15 Base
 La piridina se usa como base.
 Preferiblemente, la cantidad de la base está en el intervalo de 0,5 a 1,5 mol por mol de EH, más preferiblemente la
 cantidad de la base está en el intervalo de 0,7 a 1,3 mol por mol de EH.

20 Co-base
 1,4-diamino butano ("DAB") se utiliza como co-base. Es un producto intermedio producido por DSM, así como por
 otros proveedores.
 Preferiblemente, la cantidad de la co-base está en el intervalo de 0,005 a 0,15 mol por mol de EH, más
 preferiblemente la cantidad de la co-base está en el intervalo de 0,01 a 0,1 mol por mol de EH, lo más
 preferiblemente la cantidad de la co-base está en el intervalo de 0,01 a 0,05 mol por mol de EH.

25 La co-base se puede utilizar como tal, es decir, en sustancia, o también como disolución acuosa. Esto es
 especialmente ventajoso para el 1,4-diaminobutano que tiene un punto de fusión 27-28°C a presión atmosférica, es
 decir, es sólido a temperatura ambiente, ya que una disolución acuosa de DAB facilita su dosificación. La
 concentración de dicha disolución acuosa no es crítica.

30 Disolvente
 La formación de un heteroazeótropo con agua significa que el disolvente y el agua forman un azeótropo, con lo que
 el disolvente y agua no son o sólo son parcialmente miscibles entre sí.
 Ejemplos preferidos de tales disolventes son tolueno, benceno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, hexano y
 heptano, y cualquier mezcla de los mismos. Más preferiblemente sólo se utiliza un disolvente de este grupo y no una
 mezcla de dos o más disolventes. De manera más preferida como disolvente se utiliza tolueno.

35 40 La cantidad de disolvente está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2 kg por kg de EH, más preferiblemente la
 cantidad de disolvente está en el intervalo de 0,8 a 1,5 kg por kg de EH, incluso más preferiblemente la cantidad de
 disolvente está en el intervalo de 0,9 a 1,2 kg por kg de EH, lo más preferiblemente la cantidad de disolvente está en
 el intervalo de 0,95 a 1,15 kg por kg de EH. Estas cantidades preferidas en especial también se aplican si el tolueno
 es el disolvente.

45 50 Condiciones de reacción
 La fabricación de metil-limonitrilo se puede dividir en varias etapas que se describen con más detalle a continuación.

55 55 Estas etapas son:
 a) reacción de CNA y EH en presencia de una base y una co-base;
 b) separación del disolvente y la base mediante destilación;
 c) isomerización de la mezcla de reacción (con lo que la co-base está todavía presente) obtenida en la etapa b) a la
 relación de isómeros deseada;
 d) extracción con ácidos diluidos;
 e) separación de impurezas de punto de ebullición alto ("compuestos de ebullición alta");
 f) separación de compuestos de bajo punto de ebullición ("compuestos de ebullición baja"), reciclado de 6-ethyl-5-
 hepten-2-ona (EH) que no ha reaccionado.

60 65 Dependiendo de cuál de estas etapas se lleve a cabo, se obtienen diferentes cualidades del producto que se
 describirá con más detalle en el capítulo "Producto".

En la realización más preferida de la presente invención se realizan todas las condiciones preferidas para cada una
 de las etapas a) a f); piridina se utiliza como base con las cantidades preferidas tal como se indica arriba, 1,4-
 diamino-butano se utiliza como co-base con las cantidades preferidas como se indica arriba, se utiliza tolueno como

disolvente con las cantidades preferidas tal como se indica arriba, y CNA y EH también se utilizan con las cantidades preferidas tal como se indica arriba.

Todas las etapas a) a f) se llevan a cabo en condiciones inertes.

5 Todos los etapas a) a f) también pueden llevarse a cabo ya sea por tandas o de forma continua.

Una ventaja adicional de la presente invención es que las etapas a) a c) se pueden llevar a cabo como un procedimiento de un solo recipiente.

10 Etapa a) Reacción

La reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,3 a 1,5 bar (presión absoluta), preferiblemente a una presión en el intervalo de 0,5 a 1,2 bar (presión absoluta), más preferiblemente a una presión en el intervalo de desde 0,7 a 1,0 bar (presión absoluta). La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de EH y CNA y la separación de H₂O y CO₂ se define por la temperatura a la que la mezcla de reacción está bajo reflujo.

15 Etapa b) Separación del disolvente y la base mediante destilación

Esta etapa se lleva a cabo a una temperatura final en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente a una temperatura final en el intervalo de 120 a 160°C, más preferiblemente a una temperatura final en el intervalo de 130 a 150°C. En el caso de que el tolueno sea el disolvente y piridina sea la base, esta etapa se lleva a cabo lo más preferiblemente a una temperatura final en el intervalo de 140 a 146°C. La mezcla de disolvente (disolvente y base, especialmente tolueno y piridina) separada por destilación, se puede utilizar para tandas de reacción adicionales dentro de la producción metil-limonitrilo, es decir, se puede reciclar de nuevo a la etapa a).

25 La presión a la que se realiza esta etapa está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 1 bar (presión absoluta), preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1 bar (presión absoluta).

En caso de que tolueno sea el disolvente y piridina sea la base, la temperatura aumenta hasta 140 a 146°C durante la separación de la mezcla de disolventes. Después de haber alcanzado esta temperatura, la presión se reduce manteniendo esta temperatura durante la separación adicional de la mezcla de disolvente.

30 Se recomienda separar casi por completo el disolvente y la base, así como reciclarles de nuevo a la etapa a), opcionalmente después de separar subproductos de bajo punto de ebullición antes de reciclar o purgar una parte de la mezcla de disolventes.

35 Etapa c) Isomerización de la mezcla de reacción obtenida en la etapa b) a la relación de isómeros deseada

Esta etapa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 180°C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 120 a 160°C, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 140 a 150°C. La presión a la que se lleva a cabo la isomerización no es relevante y por razones prácticas se elige dentro de un intervalo de 0,1 a 2 bar (presión absoluta). Lo más conveniente, esta etapa se lleva a cabo a presión atmosférica.

40 Ya que el disolvente y la base se han separado en la etapa b), esto significa que la co-base está todavía presente. Esta co-base es el catalizador para la reacción de isomerización, además de ser el catalizador para la formación de los 10 estereoisómeros de metil-limonitrilo tal como se muestra en la Fig. 2.

45 En principio también es posible llevar a cabo la etapa c) antes de la etapa b), es decir, la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se isomeriza primero (a presión elevada) y luego se separan el disolvente y la base, pero no se recomienda esta versión, dado que la isomerización es entonces más lenta que cuando la etapa c) se lleva a cabo después de la etapa b), y la relación de isómeros puede cambiar aún más durante la etapa b) si esta etapa se realiza después de la etapa c). Además, en el caso de que las etapas se realicen en el orden a), c) y b), la cantidad de la co-base DAB en la etapa a) se debería incrementar, de preferencia a una cantidad en el intervalo de 0,02 a 0,15 mol de DAB por mol de EH para obtener la relación de isómeros deseada preferida.

50 55 La relación de isómeros deseada preferida en el contexto de la presente invención es una relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo (A) a 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo (B) a 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo (C) en el intervalo de (76 a 83% de la norma) a (0 a 2% de la norma) a (17 a 22% de la norma), especialmente una relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo (A) a 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo (B) a 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo (C) de alrededor de 80% de la norma a alrededor de 0% de la norma a alrededor de 20% de la norma, en donde las relaciones de A, B y C dadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma.

60 Etapa d) Extracción con ácidos diluidos

65 Para la extracción de metil-limonitrilo a partir del producto bruto obtenido en la etapa c), en el caso de que la etapa c) se realice después de la etapa b) (preferido), o a partir del producto bruto obtenido en la etapa b), en el caso de que

la etapa b) se realice después de la etapa c), se utiliza preferiblemente una disolución acuosa de un ácido fuerte como medio de extracción.

Ejemplos de tales medios de extracción son disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido acético, en que se prefieren las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico. De manera más preferida los medios de extracción tienen las siguientes concentraciones:

Ácido sulfúrico acuoso diluido: 1-10% en peso, más preferiblemente 4-8% en peso;

ácido clorhídrico acuoso diluido: 1-10% en peso, más preferiblemente 4-8% en peso;

ácido acético acuoso diluido: 5-20% en peso, más preferiblemente 8-15% en peso, en que el ácido sulfúrico acuoso diluido con las concentraciones indicadas arriba es el más preferido.

Cuando el medio de extracción se añade al producto bruto obtenido en la etapa c)/b) se forman dos fases: una fase orgánica y una fase acuosa.

El tratamiento del producto bruto obtenido en la etapa c)/b) con el medio de extracción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 90°C, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 40 a 70°C, lo más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 70°C.

La fase orgánica que contiene metil-limonitrilo se separa de la fase acuosa y se lavó con agua desionizada. El lavado con agua desionizada puede llevarse a cabo varias veces. Hay que tener en cuenta que la fase orgánica contiene pequeñas cantidades de agua. Este agua no perturba llevar a cabo la siguiente etapa e), pero tiene que ser separada después de la etapa e) y antes de realizar la etapa f).

Las fases acuosas, es decir, la fase acuosa tal como se obtiene cuando se separa la fase orgánica y las aguas de lavado desionizadas reunidas, también se puede volver a extraer con el disolvente, especialmente con tolueno, lo que se obtiene adicionalmente una fase orgánica que contiene pequeñas cantidades de agua. La retro-extracción aumenta el rendimiento de metil-limonitrilo, pero tiene la desventaja de tener que separar el disolvente de nuevo antes de la etapa e). La separación del disolvente, especialmente del tolueno, se puede conseguir mediante rectificación o destilación. Durante la separación del disolvente, especialmente del tolueno, también se separan pequeñas cantidades de agua.

Etapa e) Separación de impurezas de alto punto de ebullición ("compuestos de ebullición alta")

A partir de la fase orgánica obtenida en la etapa d) se separan los componentes de color y otros componentes de alto punto de ebullición para obtener un producto transparente e incoloro a de color amarillo claro (el denominado "destilado"). Esta etapa también es beneficiosa para la estabilidad de la relación de isómeros. Condiciones adecuadas para esta etapa: destilación a presión reducida, preferiblemente a una presión en el intervalo de 0 a 100 mbar (presión absoluta), más preferiblemente a una presión en el intervalo de 10 a 50 mbar (presión absoluta), lo más preferiblemente a una presión en el intervalo de 15 a 30 mbar (presión absoluta).

Esta etapa puede llevarse a cabo en cualquier dispositivo adecuado conocido por el experto en la técnica tal como, p. ej., en un evaporador (hecho funcionar por tandas o de forma continua), especialmente en un evaporador de película fina o un evaporador de película descendente, o en un recipiente.

Etapa f) Separación de compuestos de bajo punto de ebullición ("compuestos de ebullición baja"), Reciclaje de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH) que no ha reaccionado

En caso de que el destilado producido por la separación del compuesto de ebullición alta (producto de la etapa e)) sea bifásico, que es el caso cuando no se lleva a cabo una retro-extracción en la etapa d), la fase acuosa debería ser separada antes de procesar adicionalmente.

El destilado producido por la separación del compuesto de ebullición alta (producto de la etapa e)) o (si es necesario) la fase orgánica después de la separación de la fase acuosa preferiblemente se procesa adicionalmente a una etapa de separación de compuesto de ebullición baja: los compuestos de bajo punto de ebullición que contienen principalmente EH no convertido se separan por destilación o rectificación a presión reducida.

El destilado producido con ello es preferiblemente devuelto por completo (preferido) o parcialmente a la reacción (etapa a)) con ácido cianoacético en presencia de un disolvente (tolueno preferido), una base (piridina) y una co-base (DAB) para sustituir parcialmente el EH "reciente". Incluso si todo el EH reciente es sustituido con el destilado de la etapa de separación de compuesto de ebullición baja, la reacción discurre bien. Por lo tanto la separación y el reciclaje de EH no convertido recuperado son beneficiosos para aumentar el rendimiento global. Para evitar la acumulación de subproductos podría ser ventajoso purgar de vez en cuando una parte de esta corriente de reciclaje.

El producto del fondo es el, producto final, de buen olor con un contenido de > 98% del área de metil-limonitrilo.

Producto

Metil-limonitrilo consiste en 10 estereoisómeros (compuestos A, B y C), en donde 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo (compuesto A) es de hecho una mezcla de cuatro estereoisómeros como se muestra en la **Fig. 2**: 3,7-dimetil-2E,6E-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-2E,6Z-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-2Z,6E-nonadieno-nitrilo y 3,7-dimetil-2Z,6Z-nonadieno-nitrilo.

El término "7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo" (compuesto B) abarca dos estereoisómeros, es decir, 7-metil-3-metilen-6E-noneno-nitrilo y 7-metil-3-metilen-6Z-noneno-nitrilo (véase la **Fig. 2**).

3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo (compuesto C) también es una mezcla de cuatro estereoisómeros (véase la **Fig. 2**): 3,7-dimetil-3E,6E-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-3E,6Z-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-3Z,6E-nonadieno-nitrilo y 3,7-dimetil-3Z,6Z-nonadieno-nitrilo.

El producto obtenido con el procedimiento de la presente invención es metil-limonitrilo,

◊ preferiblemente, en donde la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 60 a 90% de la norma, la relación de 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo está en el intervalo de 0 a 10% de la norma, y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 10 a 30% de la norma, todos basados en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las proporciones de A, B y C indicadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma;

◊ más preferiblemente, en donde la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 70 a 85% de la norma, la relación de 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo está en el intervalo de 0 a 5% de la norma, y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 15 a 25% de la norma, todos basados en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las proporciones de A, B y C indicadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma;

◊ incluso más preferiblemente, en donde la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 76 a 83% de la norma, la relación de 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo está en el intervalo de 0 a 2% de la norma, y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 17 a 22% de la norma, todos basados en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las proporciones de A, B y C indicadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma;

◊ lo más preferiblemente, en donde la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo es de alrededor de 80% de la norma, la relación de 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo es de alrededor de 0% de la norma, y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo es de alrededor de 20% de la norma, todos basados en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las proporciones de A, B y C indicadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma;

Dependiendo de cuál de estas etapas se realizan se obtienen diferentes calidades del producto:

◊ Si sólo se realizan las etapas a) a c) o las etapas a), c) y b), se obtiene metil-limonitrilo de calidad bruta. "Calidad bruta" en el contexto de la presente invención significa metil-limonitrilo antes de purificación adicional, pero con la proporción deseada de los estereoisómeros A, B y C tal como se indica más arriba en % de la norma.

◊ Si se llevan a cabo todas las etapas a) a f) (véase la descripción de la realización más preferida de la invención más adelante y en la Fig. 7) se obtiene metil-limonitrilo de calidad olfativa. "Calidad olfativa" en el contexto de la presente invención significa un producto incoloro, puro y de buen olor, que es adecuado para su uso como sabor y fragancia y tiene una pureza > 98% del área.

Campos de uso de metil-limonitrilo de calidad olfativa son la aromatización de artículos de consumo o productos cotidianos. Ejemplos no limitantes de tales artículos de consumo y productos cotidianos son composiciones de limpieza, p. ej., composiciones para fregar, limpiadores; composiciones de conservación para el tratamiento de superficies, p. ej., de muebles, solados, electrodomésticos de cocina, lunas y ventanas, y también parabrisas; detergentes, suavizantes; composiciones para el tratamiento de la ropa; composiciones de tratamiento de materiales textiles, p. ej., adyuvantes del planchado; y también blanqueadores y líquidos de blanqueo, pastillas de inodoros, eliminadores de la cal, ambientadores de aire (cuidado del aire); composiciones de fragancia, p. ej., para perfumería fina; composiciones cosméticas, pero también fertilizantes, materiales de construcción, eliminadores de moho, desinfectantes y productos para el cuidado del automóvil.

◊ Si no se realiza la etapa e) (separación de compuesto de ebullición alta) el metil-limonitrilo no es incoloro.

◊ Si no se realiza la etapa f) (separación de compuesto de ebullición baja) el metil-limonitrilo es maloliente.

Descripción de los dibujos

La **Fig. 1** muestra el esquema de reacción de la fabricación de metil-limonitrilo (etapa a).

La **Fig. 2** muestra los 10 estereoisómeros de metil-limonitrilo (compuestos A, B, C).

La **Fig. 3** muestra el diagrama concentración - tiempo para las siguientes condiciones de reacción: 0,75 mol de CNA, 1,2 mol de piridina, 0,04 mol de 1,4-diaminobutano y 1 mol de EH, 1,1 kg de tolueno por 1 kg de EH, con lo cual la mezcla de reacción se mantuvo durante 4 horas bajo reflujo.

5 "A" significa "compuesto A", "B" significa "compuesto B" y "C" significa "compuesto C". El eje X indica el tiempo de reacción en horas [h], el eje Y1 (lado izquierdo) indica el contenido de compuestos A, B y C en [% del área] y el eje Y2 (lado derecho) indica el contenido de EH en [% del área].

10 La **Fig. 4** muestra el diagrama concentración - para las siguientes condiciones de reacción: 0,75 mol de CNA, 1,2 mol de piridina, 0,04 mol de acetato de amonio y 1 mol de EH, 1,1 kg de tolueno por 1 kg de EH, con lo cual la mezcla de reacción se mantuvo durante 6 horas bajo reflujo.

"A" significa "compuesto A", "B" significa "compuesto B" y "C" significa "compuesto C". El eje X indica el tiempo de reacción en horas [h], el eje Y1 (lado izquierdo) indica el contenido de compuestos A, B y C en [% del área] y el eje Y2 (lado derecho) indica el contenido de EH en [% del área].

15 15 La **Fig. 5** muestra la estabilidad de los isómeros de metil-limonitrilo después de la extracción y separación de compuesto de ebullición alta a una temperatura de 140°C, con lo cual el eje X indica el tiempo de reacción en horas [h], el eje Y1 (lado izquierdo) indica la proporción de compuestos B y C en [% de la norma] y el eje Y2 (lado derecho) indica la proporción de compuesto A en [% de la norma].

20 20 La **Fig. 6** muestra el diagrama concentración-tiempo para toda la secuencia: reacción (etapa a), destilación (etapa b)), isomerización (etapa c)) en las siguientes condiciones:

Mezcla de 1 mol de ácido cianoacético, 1,2 mol de piridina, 0,01 mol de 1,4-diamino-butano y 1 mol de EH, así como 25 1,1 kg de tolueno por 1 kg de EH mantenida bajo reflujo durante 2 horas, separación de disolvente + base (separación de tolueno y piridina) en el espacio de 4 horas, isomerización durante 4 horas a 141°C.

"A" significa "compuesto A", "B" significa "compuesto B", "C" significa "compuesto C", "Iniciar dest." significa "iniciar destilación", es decir, a partir de la separación de piridina y tolueno (etapa b)), "final dest." significa "final de la destilación", es decir, final de la etapa b). El eje X indica el tiempo de reacción en horas [h], el eje Y1 (lado izquierdo) indica el contenido de compuestos A, B y C en [% del área] y el eje Y2 (lado derecho) indica el contenido de EH en [% del área].

30 La **Fig. 7** visualiza el procedimiento de la presente invención con todas las etapas a) a f).

35 Realización más preferida de la presente invención

35 La realización más preferida de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de metil-limonitrilo de calidad olfativa que comprende una mezcla de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo y 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo, que comprende las siguientes etapas:

40 a) hacer reaccionar 6-metil-5-octen-2-ona con ácido cianoacético y separar dióxido de carbono y agua, en donde la reacción y la separación de dióxido de carbono y agua se llevan a cabo en presencia de piridina como base y 1,4-diamino-butano como co-base en tolueno como disolvente orgánico;

b) separar tolueno y piridina mediante destilación para obtener una mezcla de reacción;

c) isomerizar la mezcla de reacción obtenida después de haber realizado la etapa b) para obtener una mezcla de reacción isomerizada;

45 d) extraer la mezcla de reacción isomerizada con ácidos diluidos, con lo que se forman una fase orgánica y una fase acuosa, separar de la fase acuosa la fase orgánica que contiene el metil-limonitrilo, y lavar la fase orgánica una o más veces con agua desionizada;

d-2) opcionalmente, retro-extraer la fase acuosa obtenida en la etapa d) con tolueno y, después de ello, separar el tolueno, con lo cual el tolueno así separado se recicla opcionalmente a la etapa d-2);

50 e) separar los componentes de color y las impurezas de alto punto de ebullición de la fase orgánica obtenida en la etapa d);

f) separar impurezas de bajo punto de ebullición del destilado obtenido en la etapa e) para lograr la calidad olfativa, en que estas impurezas de bajo punto de ebullición son principalmente EH;

f2) opcionalmente, reciclar el EH obtenido en la etapa f) de nuevo a la etapa a).

55 55 Las etapas a), b), c), d), e) y f) se realizan como se describe anteriormente, también con las condiciones preferidas como se indican.

60 Etapa d2)

60 La retro-extracción con tolueno aumenta el rendimiento global de metil-limonitrilo, pero tiene la desventaja de tener que separar el tolueno de nuevo antes de la etapa e). La separación del tolueno se puede conseguir mediante rectificación o destilación y puede llevarse a cabo por tandas o de forma continua.

Por lo tanto, preferiblemente, la retro-extracción no se lleva a cabo. Sin embargo, si se lleva a cabo, el tolueno así separado se recicla ventajosamente de nuevo a la etapa d-2) y se utiliza de nuevo para una retro-extracción ulterior.

En caso de que el destilado producido por la separación de compuesto de ebullición alta (producto de la etapa e)) sea bifásico, la fase acuosa debería ser separada antes de procesar adicionalmente. Este es el caso cuando no se lleva a cabo retro-extracción alguna.

Etapa f2)

10 Preferiblemente se realiza esta etapa, es decir, la EH que no se ha convertido, así separada, se recicla por completo (preferido) o se recicla parcialmente de nuevo en la etapa a).

15 La expresión "mezcla de metil-limonitrilo de calidad olfativa" significa que la pureza de esta mezcla es > 98% del área.

15 La invención se ilustra ahora adicionalmente en los siguientes Ejemplos no limitativos.

Ejemplos

20 **Ejemplo 1**

I) Preparación de metil-limonitrilo

25 En un reactor de 0,5 litros (doble camisa) con condensador, aparato Dean Stark y un agitador 153 g (aprox. 180 ml) de tolueno, 85,5 g (1 mol) de ácido cianoacético, 140 g (1 mol) de etilheptenona (EH), 99 g de piridina y 0,95 g (0,01 mol) de 1,4-diaminobutano se cargan en el reactor bajo N₂ y se calientan. La mezcla se mantiene a reflujo durante 2 horas, incluida la separación de agua y dióxido de carbono. Subsiguientemente, el disolvente (que consiste principalmente en tolueno y piridina) se destila lentamente en el espacio de 4 horas. Con ello, la temperatura interior aumenta a 141°C y se aplica un vacío para la separación casi completa de los disolventes (hasta 200 mbar de presión absoluta) manteniendo una temperatura interna de 141°C. Después de ello, la mezcla de reacción se isomeriza en el espacio de cuatro horas adicionales a 141°C para lograr la relación de isómeros deseada. La mezcla de reacción se pesa (148,8 g) y se analiza mediante GC: 11% en peso de EH, 78,8% en peso metil-limonitrilo (relación de isómeros A: B: C = 80,2: 0,1: 19,6 - todo en % de la norma).

35 **Resultado:** la conversión de EH: 85,6%; rendimiento de metil-limonitrilo basado en EH: 75,3%; selectividad de metil-limonitrilo basada en EH: 87,9%.

II) Extracción de la mezcla de reacción

40 145,1 g de la mezcla de reacción obtenida en I se lavan con 52,1 g de ácido sulfúrico diluido (H₂SO₄ al 8% en peso en agua) durante 30 minutos a 60°C. Después de la separación de fases, la capa orgánica se lava adicionalmente con 49,3 g de agua desionizada a 60°C. Las capas acuosas reunidas se vuelven a lavar con 41,8 g de tolueno a 60°C. Esta retro-extracción de las capas acuosas con tolueno se puede omitir con sólo pérdidas menores de rendimiento. La omisión del retro-lavado con tolueno resulta asimismo en la omisión de la etapa de destilación con tolueno.

45 **Resultado:** Rendimiento de la extracción de metil-limonitrilo: 99,7%.

III) Tolueno y separación de compuestos de ebullición alta

50 49,8 g de las capas orgánicas reunidas (extracción, retro-extracción) se destilan en un evaporador rotatorio a una temperatura del baño de 100°C y 30 mbar durante ½ hora para separar el tolueno (5,23 g). Después de ello, la temperatura del baño se incrementa a 180°C. Se obtienen 34,83 g de destilado con la siguiente composición: 4% en peso de tolueno, 14% en peso de EH, 79% en peso de metil-limonitrilo (A: B: C = 72,3: 0,2: 27,5). Las impurezas de alto punto de ebullición permanecen como residuo.

55 **Resultado:** Rendimiento de metil-limonitrilo en el destilado: 92% (es decir, 92% del metil-limonitrilo utilizado para la destilación). En otro ejemplo se alcanzó un rendimiento de 96,5%.

IV) Reciclaje de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH) que no ha reaccionado

60 El destilado producido por la separación de compuestos de ebullición alta (véase III) se procesa ulteriormente a una etapa de separación de compuestos de ebullición baja: los compuestos de ebullición baja, principalmente EH y tolueno, se separan por destilación o rectificación a presión reducida. El destilado producido con ello es devuelto a la reacción con ácido cianoacético en presencia de tolueno, piridina y 1,4-diaminobutano (DAB) para sustituir parcialmente EH "reciente". Incluso si toda la EH reciente está sustituida con el destilado de la etapa de separación

de compuestos de ebullición baja, la reacción funciona bien. Por lo tanto, la separación y el reciclaje de la EH no convertida son beneficiosos para aumentar el rendimiento global.

Ejemplos 2 a 7: Variación de la base

- 5 Los resultados de los Ejemplos 2 a 7 se resumen en la **tabla 1** adjunta.
 La conversión se basa en la cantidad de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH).
 El rendimiento es la cantidad molar de metil-limonitrilo, basada en la cantidad molar de 6-etil-5-hepten-2-ona.
 10 La selectividad es la cantidad molar de metil-limonitrilo, basada en la cantidad molar de 6-etil-5-hepten-2-ona convertida.
 Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I) y II), es decir, sin realizar las etapas III) y IV). Si las condiciones difieren de las del Ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 1**.
 Tiempo de reacción (etapa a)): 6 horas (a reflugo) si no se indica lo contrario; 0,25 horas de destilación (etapa b)), 0
 15 horas de isomerización (etapa c)).
 Relación molar de ácido cianoacético: 6-etil-5-hepten-2-ona = 0,75 mol / mol.

No es posible obtener la relación deseada de los estereoisómeros de metil-limonitrilo con acetato de amonio como co-base, véanse los Ejemplos 5 y 6 de la **tabla 1**, ya que los compuestos C no se isomerizan ulteriormente para formar los compuestos A.

Ejemplos 8 a 19: Variación de la co-base

- 20 Los resultados de los Ejemplos 8 a 19 se resumen en la **tabla 2** adjunta.
 La conversión se basa en la cantidad de 6-etil-5-hepten-2-ona.
 25 El rendimiento es la cantidad molar de metil-limonitrilo, basada en la cantidad molar de 6-etil-5-hepten-2-ona.
 La selectividad es la cantidad molar de metil-limonitrilo, basada en la cantidad molar de 6-etil-5-hepten-2-ona convertida.
 Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I) y II), es decir, sin realizar las etapas III) y IV). Si las condiciones difieren de las del Ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 2**.
 30 Tiempo de reacción (etapa a)): 4 horas (a reflugo) si no se indica lo contrario; 0,25 horas de destilación (etapa b)), 0 horas de isomerización (etapa c)).
 Relación molar de ácido cianoacético: 6-etil-5-hepten-2-ona = 0,75 mol / mol.

Ejemplos 20 a 39: Piridina - 1,4-diaminobutano

- 35 a) Ejemplos 20 a 22: Variación de la cantidad de co-base 1,4-diaminobutano
 Los resultados se resumen en la **tabla 3** que figura más adelante. Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I) y II), es decir, sin realizar las etapas III) y IV). Si las condiciones difieren de las del ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 3**.
 40 Cantidad de ácido cianoacético = 0,75 mol; cantidad de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH) = 1 mol; cantidad de piridina = 1,25 mol.
 45 Tiempo de reacción (etapa a)): 4 horas (a reflugo) si no se indica lo contrario; 0,25 horas de destilación (etapa b)), 0 horas de isomerización (etapa c)).

Tabla 3

Ejemplo	Relación molar 1,4-diaminobutano : EH	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
20	0,012	55 : 3 : 42	64,9	56,3	87
21	0,022	62 : 0 : 38	65	61,5	94,6
16	0,043	70 : 0 : 30	63,8	58,4	91,6
22	0,088	74 : 0 : 26	65,7	51,4	78,2

- 50 b) Ejemplos 23 a 26: Variación de la cantidad de la base piridina

Los resultados se resumen en la **tabla 4** que figura más adelante. Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I) y II), es decir, sin realizar las etapas III) y IV). Si las condiciones difieren de las del ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 4**.

55

Cantidad de ácido cianoacético = 0,75 mol; cantidad de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH) = 1 mol; cantidad de 1,4-diaminobutano = 0,04 mol.

5 Tiempo de reacción (etapa a)): 4 horas (a reflugo) si no se indica lo contrario; 0,25 horas de destilación (etapa b)), 0 horas de isomerización (etapa c)).

Tabla 4

Ejemplo	Relación molar piridina : EH	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
23	1,264	66 : 0 : 34	68,9	52,6	76,3
24	1,065	68 : 0 : 32	70,5	55,0	78,0
25	0,798	70 : 0 : 30	68,9	63,1	91,6
26	0,541	69 : 0 : 31	74,4	55,9	75,1

c) Ejemplos 27 a 29: Variación de la cantidad de ácido cianoacético

10 Los resultados se resumen en la **tabla 5** que figura más adelante. Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I) y II), es decir, sin realizar las etapas III) y IV). Si las condiciones difieren de las del ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 5**.

15 Cantidad de ácido cianoacético x mol, cantidad de piridina = 1,65 x mol; cantidad de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH) = 1 mol; cantidad de 1,4-diaminobutano = 0,04 mol.

Tiempo de reacción (etapa a)): 4 horas (a reflugo) si no se indica lo contrario; 0,25 horas de destilación (etapa b)), 0 horas de isomerización (etapa c)).

Tabla 5

Ejemplo	Relación molar ácido cianoacético : EH	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
16	0,795	70 : 0 : 30	63,8	58,4	91,6
27	0,902	65 : 0 : 35	69,6	65	93,3
28	0,998	60 : 0 : 40	75,9	68,4	90
29	1,066 (1,25 x mol de piridina)	41 : 0 : 39	81,5	67,4	82,7

20 d) Ejemplos 30 a 32: Variación del tiempo de dosificación de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH)

Los resultados se resumen en la **tabla 6** que figura más adelante. Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I) y II), es decir, sin realizar las etapas III) y IV). Si las condiciones difieren de las del ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 6**.

Cantidad de ácido cianoacético = 0,75 mol; cantidad de 6-etil-5-hepten-2-ona (EH) = 1 mol; cantidad de piridina = 1,3 mol; cantidad de 1,4-diaminobutano (DAB) = 0,04 mol.

30 Tiempo de reacción (etapa a)): 4 horas (a reflugo) si no se indica lo contrario; 0,25 horas de destilación (etapa b)), 0 horas de isomerización (etapa c)).

Tabla 6

Ejemplo	Tiempo de dosificación en horas	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
30	0	63 : 0 : 37	62,6	51,4	82,2
31	2	61 : 0 : 39	62,7	48,0	76,6
32	3	62 : 0 : 38	59,8	45,8	76,5

e) Ejemplos 33 a 39: Influencia de la temperatura, la cantidad y la concentración de la co-base en la isomerización

35 Los resultados se resumen en la **tabla 7** adjunta. Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I). Si las condiciones difieren de las del ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 7**.

Cantidad de ácido cianoacético = 1 mol; cantidad de 6-etil-5-hepten-2-oná (EH) = 1 mol; cantidad de piridina = 1,2 mol;

2 horas a reflujo, 2 horas para la separación (parcial) de disolvente, 4 horas para la isomerización.

5 f) Ejemplos 40 a 42: Reciclaje de EH no convertida

Los resultados se resumen en la **tabla 8** que figura más adelante. Los ejemplos se realizan según se describe en el Ejemplo 1 - I. Si las condiciones difieren de las del ejemplo 1 se dan las diferencias aquí o en la **tabla 8**.

10 Cantidad de ácido cianoacético = 1 mol; cantidad de 6-etil-5-hepten-2-oná = 1 mol; cantidad de piridina = 1,3 mol, cantidad de 1,4-diaminobutano = 0,01 mol.

2 horas a reflujo (700 mbar), 4 horas para la separación de disolvente, 2 horas para la isomerización a 141°C.

Tabla 8

Ejemplo	Pureza de 6-etil-5-hepten-2-oná [% en peso]	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
40	96,7 8 (reciente)	78 : 0 : 22	90,4	78,7	87,0
41	90,1 (destilada)	80 : 0 : 20	88,6	76,6	86,4
42	77,2 (destilada)	83 : 0 : 17	90,4	79,4	87,9

15 Como se puede ver a partir de la **tabla 8**, la EH no convertida se puede utilizar con éxito para tandas de reacción adicionales.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de metil-limonitrilo que comprende una mezcla de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo y 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) hacer reaccionar 6-metil-5-octen-2-ona con ácido cianoacético y separar dióxido de carbono y agua, en donde la reacción y la separación de dióxido de carbono y agua se llevan a cabo en presencia de una base y una co-base en un disolvente orgánico, en donde la base es piridina, en donde la co-base es 1,4-diaminobutano, y en donde el disolvente orgánico es un disolvente que forma un heteroazeótropo con agua;
- 10 b) separar el disolvente y la piridina de la mezcla de reacción obtenida después de haber realizado la etapa a) o la etapa c) mediante destilación para obtener una mezcla de reacción;
- 15 c) isomerizar la mezcla de reacción obtenida después de haber realizado la etapa a) o la etapa b) para obtener una mezcla de reacción isomerizada;
- 20 con lo que la etapa b) se puede realizar antes o después de la etapa c).
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en tolueno, benceno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, hexano, heptano, y cualquier mezcla de los mismos.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en el que el disolvente orgánico es tolueno.
4. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas se realizan en el orden a), b) y c), es decir, la etapa b) se realiza antes de la etapa c).
5. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente separado y piridina se reciclan de nuevo a la etapa a).
6. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende la etapa adicional (etapa d)) de extraer la mezcla de reacción isomerizada con ácidos diluidos, con lo que se forman una fase orgánica y una fase acuosa, separar la fase orgánica que contiene el metil-limonitrilo de la fase acuosa y lavar la fase orgánica una o más veces con agua desionizada.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende la etapa adicional de retro-extraer la fase acuosa con el disolvente y separar el disolvente.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 y/o 7, que comprende la etapa adicional (etapa e)) de separar de la fase orgánica los componentes de color y las impurezas de alto punto de ebullición.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende la etapa adicional (etapa f)) de separar las impurezas de bajo punto de ebullición.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las impurezas de bajo punto de ebullición contienen 6-metil-5-octen-2-ona no convertida, que comprende la etapa adicional de reciclar esta 6-metil-5-octen-2-ona de bajo punto de ebullición, por completo o parcialmente, de nuevo a la reacción (etapa a)).
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de metil-limonitrilo de calidad olfativa que comprende una mezcla 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo, 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo y 7-metil-3-metilen-6-noneno-nitrilo, que comprende las siguientes etapas:
- 50 a) hacer reaccionar 6-metil-5-octen-2-ona con ácido cianoacético y separar dióxido de carbono y agua, en donde la reacción y la separación de dióxido de carbono y agua se llevan a cabo en presencia de piridina como base y 1,4-diaminobutano como co-base en tolueno como disolvente orgánico;
- 55 b) separar tolueno y piridina mediante destilación para obtener una mezcla de reacción;
- 60 c) isomerizar la mezcla de reacción obtenida después de haber realizado la etapa b) para obtener una mezcla de reacción isomerizada;
- 65 d) extraer la mezcla de reacción isomerizada con ácidos diluidos, con lo que se forman una fase orgánica y una fase acuosa, separar de la fase acuosa la fase orgánica que contiene el metil-limonitrilo, y lavar la fase orgánica una o más veces con agua desionizada;
- 66 d-2) opcionalmente, retro-extraer la fase acuosa obtenida en la etapa d) con tolueno y, después de ello, separar el tolueno, con lo cual el tolueno así separado se recicla opcionalmente a la etapa d-2);
- 67 e) separar los componentes de color y las impurezas de alto punto de ebullición de la fase orgánica obtenida en la etapa d);
- 68 f) separar impurezas de bajo punto de ebullición del destilado obtenido en la etapa e), con lo que estas impurezas de bajo punto de ebullición contienen 6-metil-5-octen-2-ona no convertida;
- 69 f2) opcionalmente, reciclar la 6-metil-5-octen-2-ona de nuevo a la etapa a).

12. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar de ácido cianoacético a 6-metil-5-octen-2-oná está en el intervalo de (0,5 a 1,5 mol) : 1 mol, preferiblemente en el intervalo de (0,7 a 1,3 mol) : 1 mol, más preferiblemente en el intervalo de (0,75 a 1,1 mol) : 1 mol, lo más preferiblemente en el intervalo de (0,9 a 1,1 mol) : 1 mol.
- 5 13. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de piridina está en el intervalo de 0,5 a 1,5 mol por mol de 6-metil-5-octen-2-oná, preferiblemente la cantidad de piridina está en el intervalo de 0,7 a 1,3 mol por mol de 6-metil-5-octen-2-oná.
- 10 14. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de 1,4-diaminobutano está en el intervalo de 0,005 a 0,15 mol por mol de 6-metil-5-octen-2-oná, preferiblemente la cantidad de 1,4-diaminobutano está en el intervalo de 0,01 a 0,1 mol por mol de 6-metil-5-octen-2-oná, más preferiblemente la cantidad de 1,4-diaminobutano está en el intervalo de 0,01 a 0,05 mol por mol de 6-metil-5-octen-2-oná.
- 15 15. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de disolvente está en el intervalo de 0,5 a 2 kg por kg de 6-metil-5-octen-2-oná, preferiblemente la cantidad de disolvente está en el intervalo de 0,8 a 1,5 kg por kg de 6-metil-5-octen-2-oná, más preferiblemente la cantidad de disolvente está en el intervalo de 0,9 a 1,2 kg por kg de 6-metil-5-octen-2-oná, lo más preferiblemente la cantidad de disolvente está en el intervalo de 0,95 a 1,15 kg por kg de 6-metil-5-octen-2-oná.
- 20 16. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 60 a 90% de la norma, la relación de 7-metil-3-metileno-6-noneno-nitrilo está en el intervalo de 0 a 10% de la norma y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 10 a 30% de la norma, todas ellas basadas en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las relaciones de A, B y C dadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma.
- 25 17. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 70 a 85% de la norma, la relación de 7-metil-3-metileno-6-noneno-nitrilo está en el intervalo de 0 a 5% de la norma y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 15 a 25% de la norma, todas ellas basadas en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las relaciones de A, B y C dadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma.
- 30 18. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 76 a 83% de la norma, la relación de 7-metil-3-metileno-6-noneno-nitrilo está en el intervalo de 0 a 2% de la norma y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo está en el intervalo de 17 a 22% de la norma, todas ellas basadas en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las relaciones de A, B y C dadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma.
- 35 19. El procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de 3,7-dimetil-2,6-nonadieno-nitrilo es de alrededor de 80% de la norma, la relación de 7-metil-3-metileno-6-noneno-nitrilo es de alrededor de 0% de la norma y la relación de 3,7-dimetil-3,6-nonadieno-nitrilo es de alrededor de 20% de la norma, todas ellas basadas en la cantidad de compuestos A, B y C juntos, en que las relaciones de A, B y C dadas en % de la norma suman un total de 100% de la norma.
- 40

Fig. 1

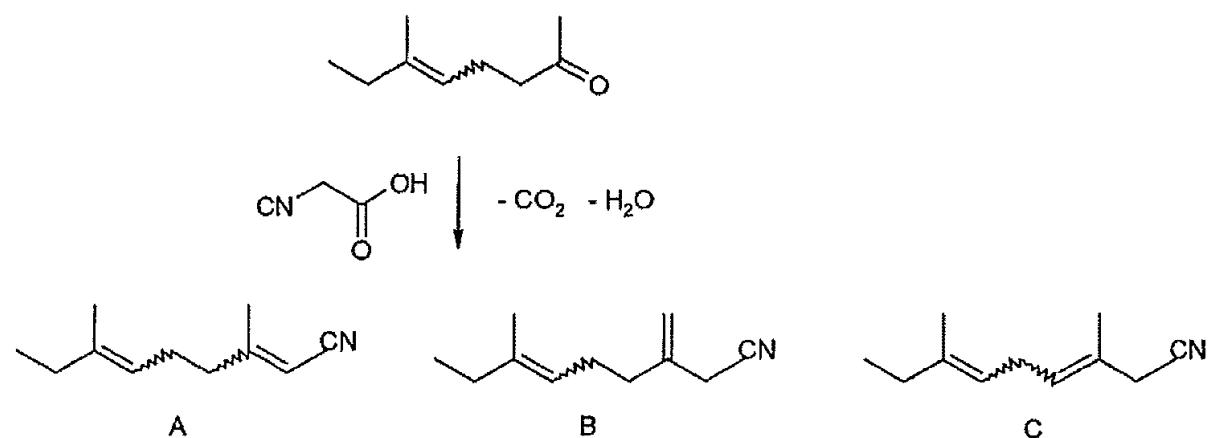


Fig. 2

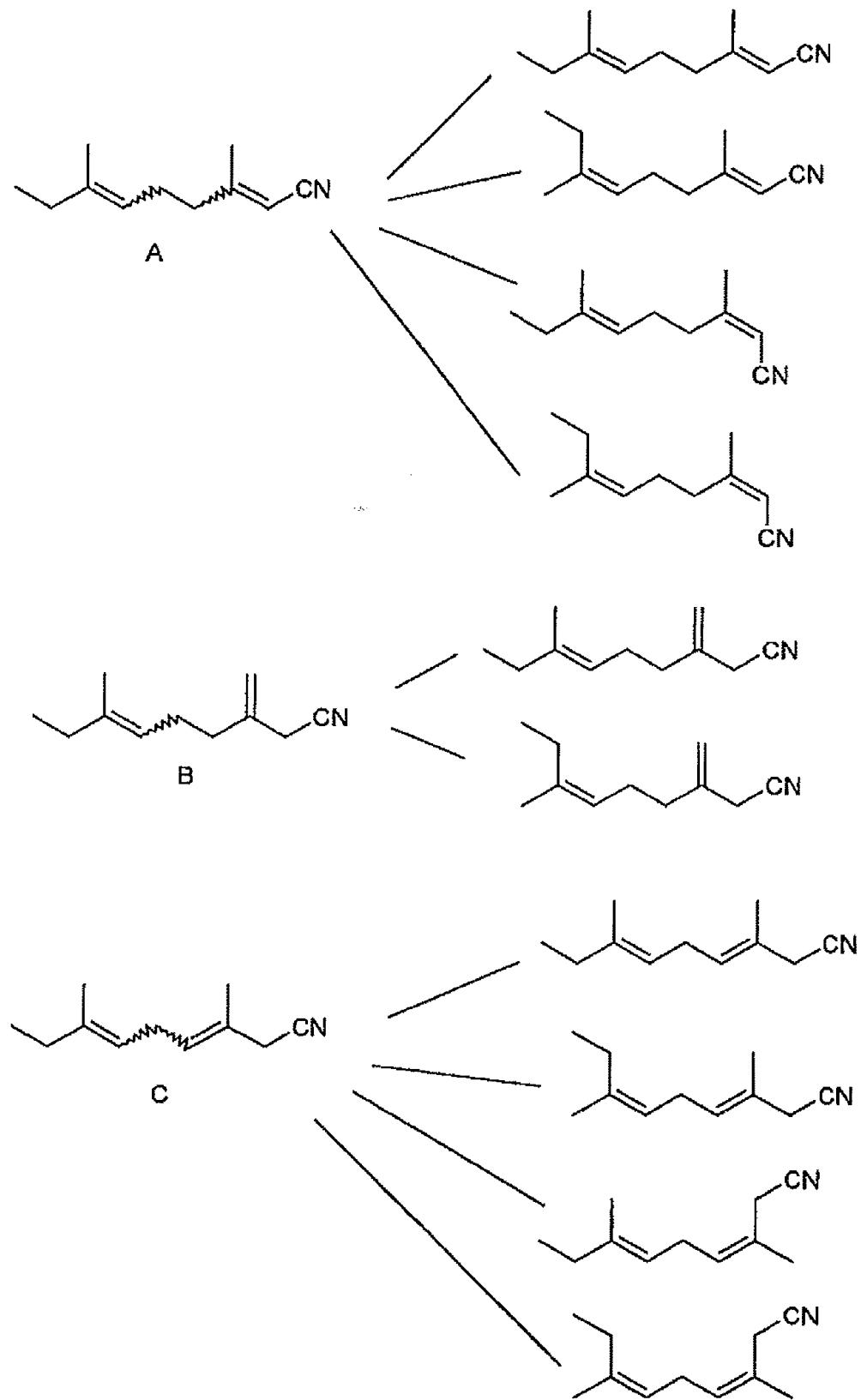
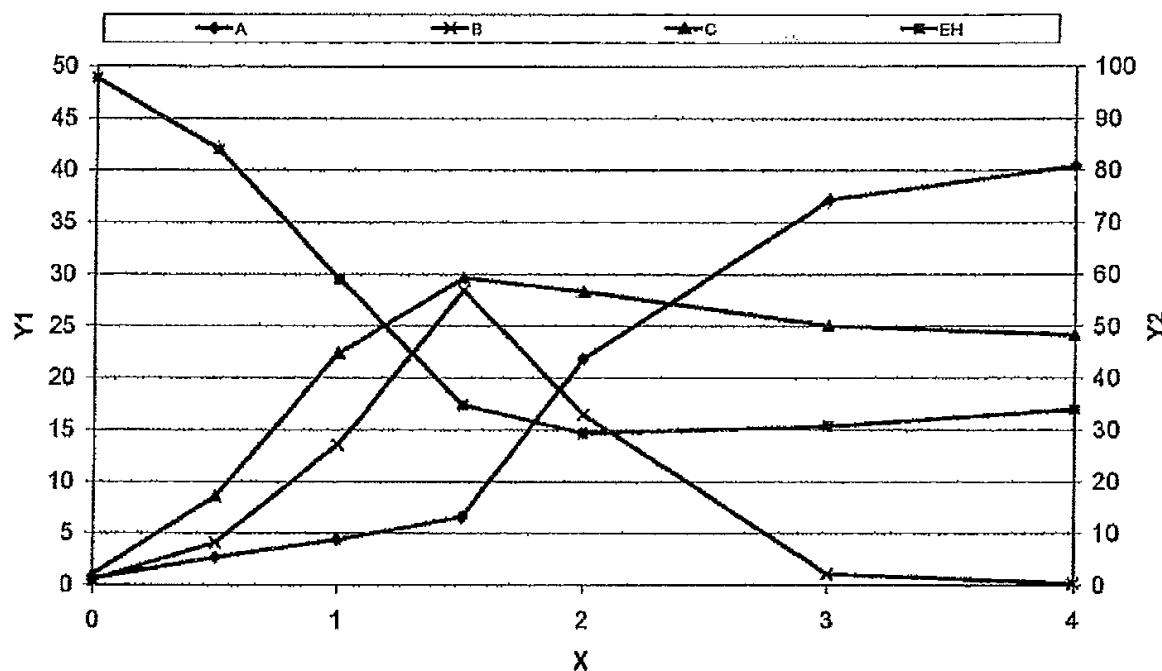


Fig. 3



ES 2 524 405 T3

Fig. 4

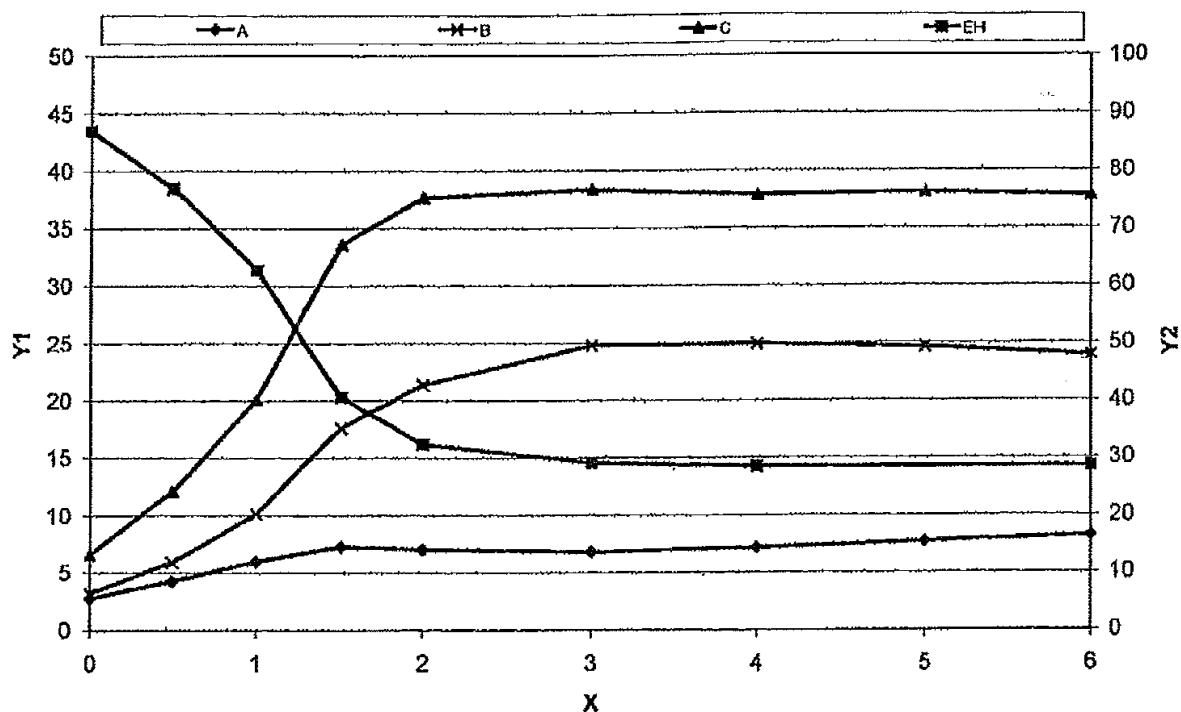


Fig. 5

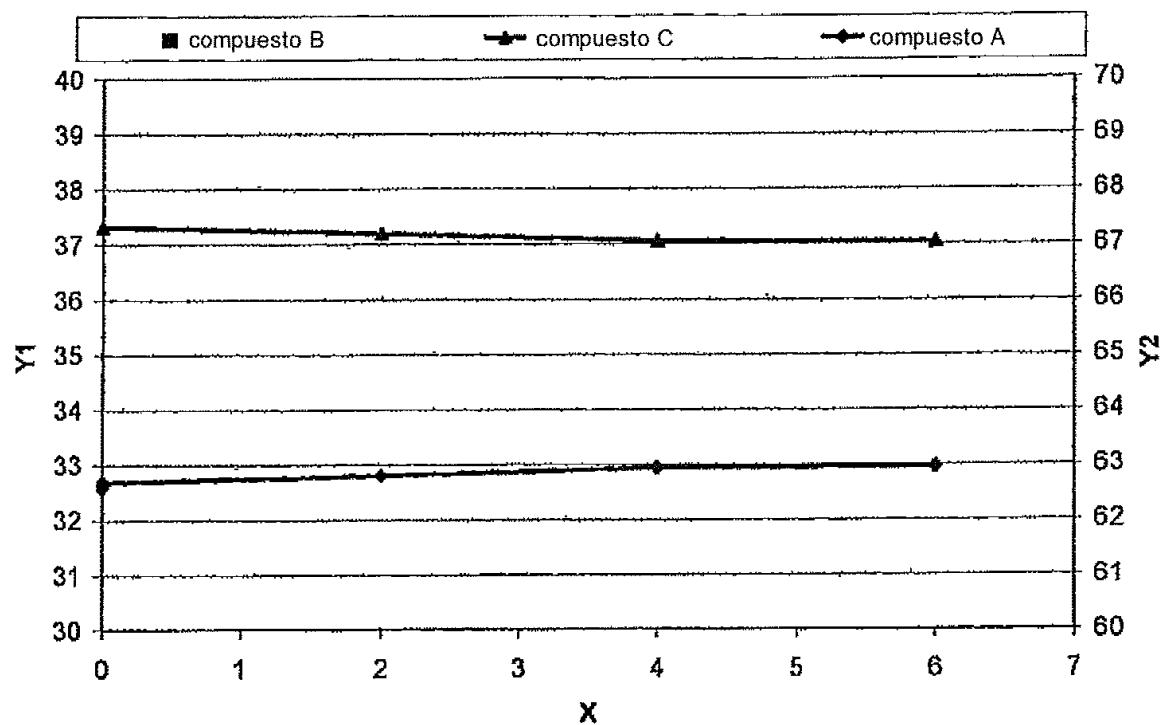


Fig. 6

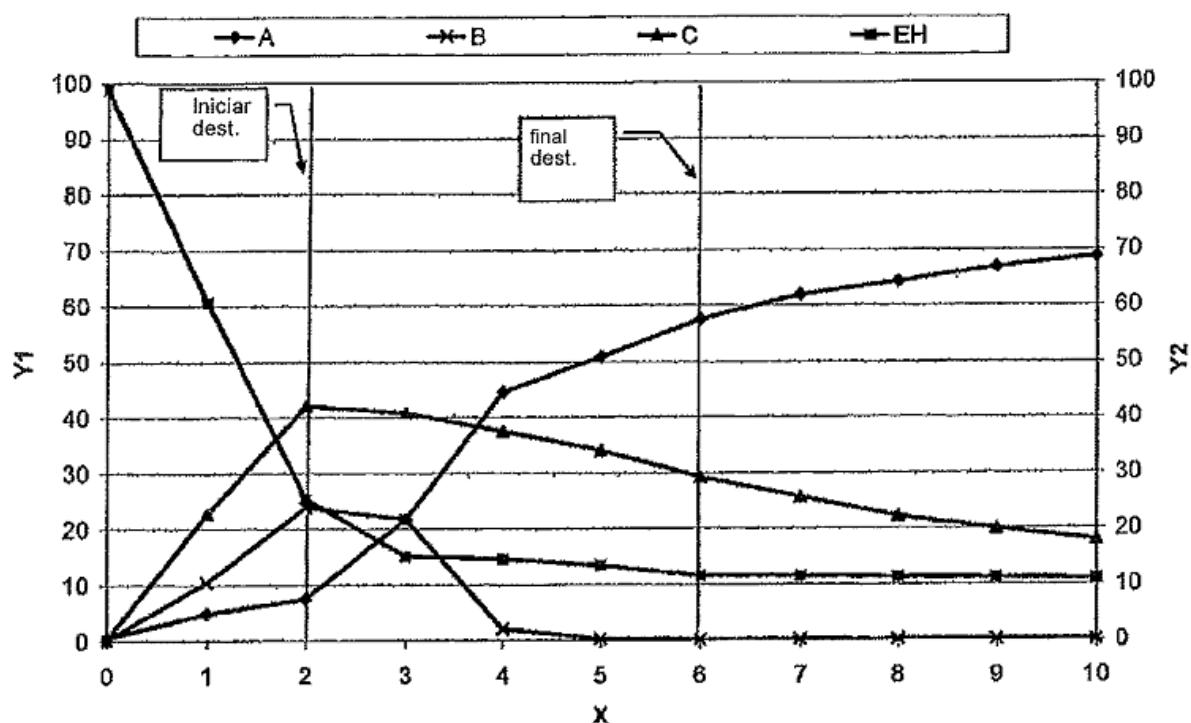


Fig. 7

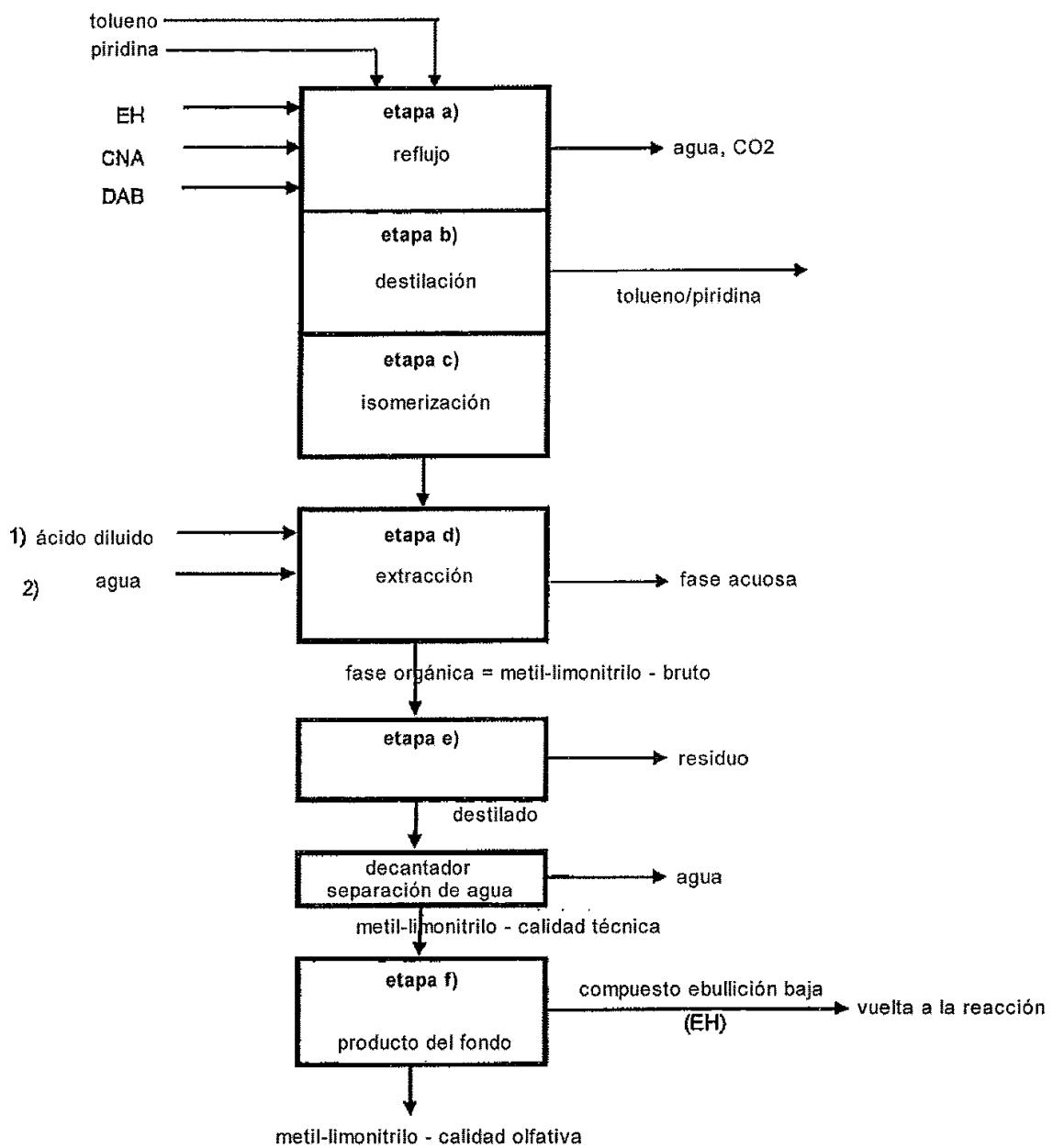


Tabla 1 - Variación de la base

Ejemplo	Base	Cantidad de base [mol/mol EH]	Co-base	Cantidad de co-base [mol/mol EH]	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
2	piridina	1,14	ninguna	0	7 : 34 : 59	33,6	19	56,5
3	piridina	1,14	acetato de amonio (NH ₄ OAc)	0,04	12 : 34 : 54	66,8	63	94,4
4	piridina	1,23	NH ₄ OAc	0,04	12 : 36 : 52	67,3	61,4	91,2
5	piridina (24 horas)	1,23	NH ₄ OAc	0,04	22 : 24: 54	68,2	63,4	93,0
6	piridina (48 horas)	1,24	NH ₄ OAc	0,04	39 : 9 : 52	66,4	63,1	94,9
7	piperidina	1,22	NH ₄ OAc	0,04	99 : 0 : 1	39	34,6	88,7

Tabla 2 - Variación de la co-base

Ejemplo	Base	Cantidad de base [mol]	Co-base	Cantidad de co-base [mol]	Relación A : B : C [% norma]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
8	piridina	1,31	disolución acuosa de amoniaco (al 25% en peso)	0,05	8 : 38 : 54	63,7	65,8	103
9	piridina	1,32	disolución acuosa de amoniaco (al 25% en peso) y 1,4-diaminobutano	0,15	49 : 7 : 44	72,0	57,1	79,33
10	piridina (6 horas)	1,14	piperidina	0,04	58 : 0 : 42	38,1	31,6	
11	piridina	1,14	morfolina	0,04	11 : 39 : 50	46,7	43,7	
12	piridina	1,32	etilendiamina	0,05	59 : 1 : 40	72,2	61,7	
13	piridina	1,24	dietilenetriamina	0,04	67 : 0 : 33	67,5	57,0	
14	piridina	1,27	1,4-diaminobutano	0,01	55 : 3 : 42	64,7	56,3	
15	piridina	1,27	1,4-diaminobutano	0,04	68 : 0 : 32	70,6	51,8	
16	piridina	1,31	1,4-diaminobutano	0,04	70 : 0 : 30	63,8	58,4	
17	piridina (6 horas)	1,31	1,4-diaminobutano	0,04	70 : 0 : 30	68,7	52,8	
18	piridina	1,32	1,4-diaminobutano	0,04	68 : 0 : 32	68,5	54,3	
19	piridina	1,32	NH ₄ OAc y después de 2 horas 1,4-diaminobutano	0,04	37 : 16 : 47	69,7	58,1	
				0,01				83,4

Tabla 7

Ejemplo	Cantidad de co-base DAB [mol/mol EH]	Disolvente residual (tolueno/piridina) [% en peso]	Temperatura de isomerización [°C]	Relación A: B: C [% normal]	Conversión [%]	Rendimiento [%]	Selectividad [%]
33	0,01	<5	143	75:0:25	86,7	77,2	89,0
34	0,01	<5	168	91:0: 9	87,1	70,6	81,1
35	0,02	<5	143	91:0: 9	91,2	71,8	78,7
36	0,01	40	132	61:0:39	84,3	75,3	89,3
37	0,01	29	143	60:0:40	82,8	75,1	90,7
38	0,01	20	153	76:0:24	85,8	73,5	85,7
39	0,01	<5	168	91:0: 9	87,1	70,6	81,1