



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1366008 E**

(51) Classificação Internacional:

C07C 45/40 (2006.01) **C07C 67/00** (2006.01)
C07C 69/716 (2006.01) **C07C 69/67** (2006.01)
C07C 67/313 (2006.01) **C07C 67/333** (2006.01)
C07C 67/31 (2006.01) **C07C 69/68** (2006.01)
C07D 213/48 (2006.01) **C07C 67/293** (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2002.02.13**

(30) Prioridade(s): **2001.03.09 AT 3702001**

(43) Data de publicação do pedido: **2003.12.03**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.11.22**
002/2007

(73) Titular(es):

**DSM FINE CHEMICALS AUSTRIA NFG GMBH &
CO KG**

ST.-PETER-STRASSE 25 4021 LINZ

AT

(72) Inventor(es):

ENGELBERT KLOIMSTEIN

AT

ALEXANDER SAJTOS

AT

CURT ZIMMERMANN

AT

(74) Mandatário:

ÁLVARO ALBANO DUARTE CATANA

**RUA NOVA DO DESTERRO, Nº 7, 1º ANDAR 1169-101
LISBOA**

PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS MONOCARBONIL OU
BISCARBONIL OU HIDROXILO**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS MONOCARBONILO OU BISCARBONILO OU HIDROXILO"

Processo para a preparação de compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo através da ozonização de compostos orgânicos carbonados insaturados, que apresentam na molécula uma ou várias ligações duplas olefínicas aromáticas cliváveis através de ozono, e processamento subsequente dos produtos da ozonização, em que os compostos orgânicos carbonados insaturados, que apresentem uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas na molécula cliváveis através de ozono a) são convertidos num solvente orgânico ou numa solução aquosa em 1 ou 2 passos de forma contínua, num dispositivo consistindo em um até dois aparelhos de absorção, dispositivos para dissipar o calor reaccional e dispositivos de separação da fase gasosa e líquida, com fluxos em contracorrente de educto, com ozono em quantidades estequiométricas ou em excesso, e b) os peróxidos daqui resultantes, dependendo dos parâmetros reaccionais do passo a) são convertidos através de hidrogenação contínua ou descontínua, oxidação ou aquecimento nos compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo correspondentes.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS MONOCARBONILO OU BISCARBONILO OU HIDROXILO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo a partir de compostos orgânicos carbonados misturados com uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas na molécula.

A ozonólise de olefinas origina, de uma maneira amiga do ambiente, compostos carbonilo como aldeídos ou cetonas, ou, dependendo das condições de processamento, seus hemiacetais, acetais ou cetais, bem como compostos hidroxilo, que representam substâncias de partida de elevado valor na química orgânica preparativa.

É conhecida a preparação de compostos carbonilo ou hidroxilo a partir de compostos orgânicos, que como elemento de estrutura apresentam uma ou várias ligações duplas $C = C$ na molécula, por meio de um processo em dois passos de ozonólise e redução. Na condução deste método, o primeiro passo processa-se na maioria dos casos com um excesso de ozono, de forma a conseguir-se, tanto quanto possível, uma ozonização completa da ligação dupla. A clivagem redutiva no segundo passo subsequente apresenta sempre sucessivamente dificuldades, uma vez que os produtos da ozonização contendo peróxidos são instáveis, e na ausência de catalisadores de hidrogenação metálicos experimentam rearranjos ou decomposição de forma especialmente fácil, antes de poderem ser reduzidos aos compostos carbonilo

correspondentes. Além disso, no caso de catalisadores de metais nobres, observa-se uma perda de actividade do catalisador em contactos prolongados com soluções contendo peróxidos, de modo que as soluções na clivagem redutiva não estão, em geral, completamente livres de peróxidos através da hidrogenação, e a par das dificuldades no isolamento dos produtos finais, a perda de rendimento e um perigo de explosão têm de ser tomados em consideração.

No sentido de evitar estas dificuldades, recomenda-se no documento US-PS-3145232 um processo para a preparação de compostos carbonilo, no qual a clivagem redutiva é efectuada depois da ozonólise a temperaturas abaixo de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ na presença de um fosfito de trialquilo. A par do dispêndio instrumental para a preparação das temperaturas de reacção extremamente baixas, uma tal condução da reacção requer a utilização de solventes absolutamente anidros, uma vez que os fosfitos de trialquilo são hidrolisados de maneira extraordinariamente rápida em solventes contendo água. Além disso, a separação dos compostos carbonilo livres, dos ésteres de fosfato resultantes da redução, apresenta dificuldades consideráveis.

Como foi demonstrado que temperaturas de reacção baixas actuam de forma desvantajosa sobre a actividade dos agentes de redução utilizados e por isso resultando em perdas de rendimento, de acordo com um processo para a preparação de aldeídos alifáticos, aromáticos e heteroaromáticos é descrito no documento US-PS-3637721, a ozonólise da ligação dupla $\text{C} = \text{C}$ é efectuada com efeito a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto as temperaturas de reacção no decurso da clivagem redutiva dos produtos da ozonização com dissulfuretos aromáticos ou alifáticos são aumentadas até $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo no processo mencionado, verifica-

se que a separação dos sulfóxidos resultantes como produtos secundários da redução, por exemplo, sulfóxido de dimetilo, dos aldeídos resultantes como produtos do processo, revela-se como extremamente difícil e em muitos casos não é passível de ser efectuada de todo sem derivatização dos aldeídos.

Finalmente no documento US-PS-3705922 ou DE-OS-2514001 é descrita a preparação de compostos carbonilo por meio de um processo de ozonólise e redução, no qual os compostos insaturados que servem como material de partida, são convertidos com um excesso de ozono e os produtos da ozonização formados neste caso são clivados redutivamente através de hidrogenação catalítica. Neste caso contudo, o ozono em excesso tem de ser de novo removido antes da clivagem redutiva para a protecção do catalisador de hidrogenação da perda de actividade através da lavagem da solução reaccional com um gás inerte, por exemplo, com azoto, num passo do processo adequado.

Para efectuar a hidrogenação adiciona-se então directamente o catalisador na mistura reaccional formada da ozonólise, que de um modo preferido é um catalisador de metal nobre, e introduz-se hidrogénio até saturação.

Uma vez que os catalisadores de metais nobres são desactivados em contacto prolongado com peróxidos orgânicos, o rendimento da hidrogenação depende, nos processos conhecidos, da quantidade de cada um dos catalisadores utilizados. Como se deduz a partir de uma comparação dos exemplos no documento US-PS-3705922, o rendimento diminui em cerca de 10%, apesar de uma duração correspondentemente mais prolongada do tempo de reacção, quando se utiliza para uma mistura da mesma quantidade apenas 0,2 g, em lugar de 0,5 g, de um catalisador de Pd/Al₂O₃.

Nos documentos mencionados também não se encontram contudo quaisquer indicações relativamente às possibilidades para a regeneração dos catalisadores de metais nobres empregues depois de terminada a hidrogenação.

São descritos, nos documentos EP-B-0146784 ou EP-B-0147593, processos para a preparação de compostos carbonilo, seus hemiacetais, acetais ou cetais através de ozonólise e redução, que devem evitar as desvantagens acima e que são conduzidos em escala industrial. De acordo com o publicado em ambas estas patentes, os compostos que apresentam ligações duplas olefínicas, são convertidos num álcool alifático inferior a temperaturas de -80 °C até 20 °C com a quantidade equivalente de ozono, em que a solução reaccional de peróxidos é alimentada numa suspensão de um catalisador de hidrogenação sob adição de hidrogénio, de tal maneira que, na mistura reaccional não se ultrapassa uma concentração de peróxidos de 0,1 mole/L. Uma vez que neste tipo de condução da reacção resultam compostos secundários ácidos, que iriam envenenar o catalisador e desactivá-lo rapidamente, o valor do pH da mistura reaccional teve de ser controlado através da adição de uma base.

No caso das variantes do processo até agora conhecidas, quer o passo da ozonólise como também a hidrogenação são efectuados em lote. O excesso de ozono que é utilizado na maioria dos casos, actua também de forma negativa neste processo, de maneira que este, por exemplo, tem de ser removido antes do passo de hidrogenação através de gás inerte.

No documento DE 2713863 é descrita uma ozonólise contínua, em especial, de compostos de cadeia longa ou de elevada massa molecular, como olefinas, ácido oleico ou linoleico, na presença

de água. A água é aqui utilizada em lugar de uma circulação de arrefecimento externa, e serve assim para dissipar *in situ* o calor reaccional. Este porcesso é somente utilizado para substratos que reagem rapidamente, como ácido oleico, e apenas para sistemas aquosos, não sendo porém utilizado para sistemas puramente orgânicos, que são contudo utilizados em maioria na ozonólise.

No documento US 4242309 é descrito um processo para a ozonólise contínua de compostos insaturados a 10 até 50 °C na presença de água. A água serve aqui, para a dissipação do calor reaccional através de evaporação *in situ* sem arrefecimento exterior. As correntes de educto são ambas introduzidas por cima no correspondente aparelho reaccional.

Foi verificado de forma inesperada que, as desvantagens associadas aos processos conhecidos, podem ser evitadas de acordo com a presente invenção, através de um processo simples e económico, no qual num procedimento contínuo um composto orgânico carbonado insaturado com uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas é convertido, apesar das desvantagens conhecidas, com um excesso de ozono e de seguida os produtos da ozonização contendo peróxidos, igualmente num procedimento contínuo, são submetidos a clivagem redutiva rápida em solução diluída, numa concentração baixa em peróxidos, através de hidrogenação catalítica, ou convertidos por meio de oxidação ou simplesmente aquecimento, aos produtos finais desejados.

Em comparação com os processos conhecidos, o processo origina, de acordo com a invenção, através da condução em contínuo do processo, compostos carbonilo ou hidroxilo de forma mais simples e mais económica, em rendimentos e pureza

comparáveis, em que, em particular, os parâmetros constantes e facilmente controláveis, necessitando de vigilância em pequena escala, e o baixo teor de peróxidos na instalação se revelam como vantagem especial. Os catalisadores são preservados no processo de acordo com a invenção, e não são envenenados quimicamente de nenhuma forma durante um período prolongado de operação, de forma que, em primeiro lugar, se mantêm estáveis durante anos, e em segundo lugar, não revelam nenhuma perda de actividade notável, mesmo sem regeneração e processamento na reutilização. Todas estas características vantajosas foram inesperadas no que diz respeito ao estado da técnica.

O objectivo da presente invenção é desta forma um processo para a preparação de compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo através da ozonização de compostos orgânicos carbonados insaturados, que apresentam na molécula uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas cliváveis através de ozono, e processamento subsequente dos produtos da ozonização, que é caracterizado por os compostos orgânicos carbonados insaturados, que apresentem uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas na molécula cliváveis através de ozono,

a) serem convertidos num solvente orgânico ou numa solução aquosa em 1 até 2 passos de forma contínua, num dispositivo consistindo em dois aparelhos de absorção, dispositivos para dissipar o calor reaccional e dispositivos de separação da fase gasosa e líquida, com fluxo em contracorrente de educto, com ozono em quantidade estequiométrica ou em excesso, e

b) os peróxidos daqui resultantes, dependendo dos parâmetros reaccionais do passo a) serem convertidos através de

hidrogenação contínua ou descontínua, oxidação ou aquecimento nos compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo correspondentes,

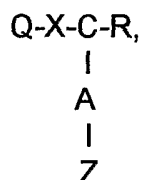
em que no passo a)

o educto é alimentado no primeiro aparelho de absorção numa concentração de partida dependente do educto utilizado e das condições de reacção, a corrente de O_2 que conduz o ozono é introduzida no segundo aparelho de absorção com uma concentração de ozono dependente da reactividade do educto, de forma que no 1º aparelho de absorção o educto utilizado é colocado em contacto com a corrente de ozono, que depois de fluir do 2º aparelho de absorção é alimentado no 1º aparelho de absorção, em que no 1º aparelho de absorção ocorre um excesso de ozono, de seguida a mistura reaccional, depois da reacção do ozono alimentado no 1º aparelho de absorção com o educto correspondentemente introduzido, abandona o 1º aparelho de absorção, é separada numa fase gasosa e numa fase líquida, em que a fase líquida, que contém o educto que ainda não foi convertido, solvente e o produto da ozonólise correspondente é alimentado no 2º aparelho de absorção no qual é introduzida corrente de O_2 conduzindo ozono, com a concentração de partida desejada em ozono, em que ocorre neste aparelho um excesso de ozono, sendo que após terminar a conversão da mistura reaccional, depois de abandonar a 2º coluna de absorção, é separada mais uma vez numa fase gasosa e numa fase líquida, em que a fase líquida, que agora apenas contém o produto da ozonólise correspondente no solvente utilizado, é depois conduzida ao passo b) do procedimento, e a pequena porção percentual de ozono contida na fase gasosa é, eventualmente,

introduzida no 1º aparelho de absorção, para outra conversão de educto de novo alimentado.

Através do processo de acordo com a invenção podem-se preparar numerosos compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo diferentes.

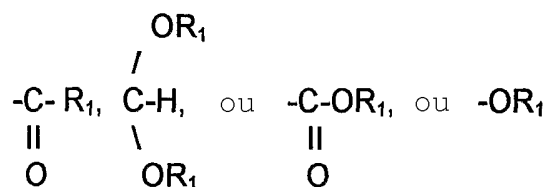
Exemplos para estes são compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo da fórmula geral I



onde

Z significa OH ou O e A, para Z igual a OH, representa uma ligação simples e para Z igual a O representa uma ligação dupla

Q designa hidrogénio ou os resíduos,



em que R₁ significa H ou uma parte éster que deriva de álcoois quirais ou não quirais, primários, secundários ou terciários,

X significa um resíduo alifático alquilo ou alcileno mono ou divalente, linear ou ramificado com 1 até 50 átomos de carbono, em que este resíduo alquilo ou alcileno pode estar substituído por um ou vários grupos, que são inertes sob as condições reaccionais; um resíduo alifático alquilo ou alcileno linear ou

ramificado, eventualmente substituído, com 2 até 50 átomos de carbono, em que um ou vários dos grupos $-\text{CH}_2-$ da cadeia alquilo ou alcileno estão substituídos através de um átomo de oxigénio, um átomo de azoto, um átomo de enxofre ou um grupo $-\text{SO}_2-$; um resíduo da fórmula $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p$, em que m pode ser um número inteiro de 1 até 4 e p um número inteiro de 1 até 6; um resíduo fenilo ou fenileno, em que este resíduo fenilo ou fenileno pode estar substituído através de um ou vários grupos, que são inertes sob as condições reaccionais; um resíduo alquilarileno ou alcenilarileno mono ou divalentes com 7 até 50 átomos de carbono, em que estes resíduos podem estar substituídos através de um ou vários grupos, que são inertes sob as condições reaccionais; um heterociclo eventualmente substituído com um ou dois heteroátomos no anel ou uma ligação simples entre dois átomos de carbono vizinhos, e

R designa hidrogénio, um resíduo alquilo de C_1 até C_{20} , $-\text{OR}_1$ ou o resíduo

$$\begin{array}{c} \text{-C-OR}_1 \\ || \\ \text{O} \end{array}$$

ou X e R em conjunto formam um resíduo monocíclico ou bicíclico com 4 até 20 átomos de carbono, que pode estar substituído uma ou várias vezes por grupos inertes sob as condições reaccionais.

Por parte éster que deriva de álcoois quirais ou não quirais, entendem-se ésteres de álcoois primários, secundários ou terciários. Ésteres de álcoois primários derivam, de um modo preferido de metanol, etanol, butanol, propanol, ou hexanol. Ésteres de álcoois secundários ou terciários derivam, de um modo preferido, de álcoois terpénicos acíclicos, monocíclicos, bicíclicos, de álcoois sesquiterpénicos acíclicos, monocíclicos, tricíclicos, álcoois diterpénicos ou triterpénicos que podem estar eventualmente substituídos.

Como substituintes, que são inertes sob as condições reacionais, adequam-se por exemplo os seguintes grupos:

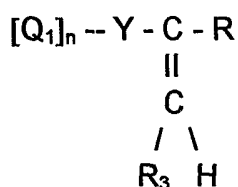
Grupos C₁-C₂₀-alquilo ou alcoxilo ou alquilalcoxilo, como possivelmente metilo, etilo, *i*-propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, metoxilo, etoxilo, butoxilo, hexoxilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, entre outros;

Grupos nitro, halogéneo, hidroxilo, CN, CONH₂, carboxilo, éster de ácidos carboxílicos, amino, SO₃H, entre outros.

Grupos preparáveis são, por exemplo, benzaldeído, 4-metilbenzaldeído, 3,4-metilendioxibenzaldeído, *p*-nitrobenzaldeído, *p*-tolualdeído, piridin-4-aldeído, piridin-2-aldeído, nonanal, acetoxiacetaldeído, piruvato de metilo ou etilo, α-cetobutirato de etilo, mesoxalato de dietilo, 3,3-dimetoxipropanal, 3,3-di-*n*-butoxipropanal, dialdeído succínico, adipinaldeído, 1,8-octanodial, 3-tiaglutaraldeído-3,3-dióxido, homoftalaldeído, 1,6-hexanodial-3,4-dicarboxilato de dimetilo, *o*-ftalaldeído, 3-oxaglutaraldeído, hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo, hemiacetal de metanol de glioxilato de *n*-butilo, hemiacetal de metanol de glioxalato de *n*-octilo, glioxilato de mentilo, glioxilato de borneílo, glioxilato de fenchilo, glioxilato de 8-fenilmentilo, ácido 2-sulfobenzóico, ácido 4-nitro-2-sulfobenzóico, 4-nitro-2-sulfobenzaldeído, ácido 4-aminobenzóico, ácido tereftálico, ácidos 2,3-piridinodicarboxílicos não substituídos ou substituídos na posição 4 e/ou 5 e/ou 6 através de C₁-C₄-alquilo ou alcoxilo, C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-alcoxilo, halogéneo, hidroxilo ou nitro, ácido 2-acetilnicotínico, nopinona, hidroximetilpiridinas, lactato de metilo, butiroxiacetaldeído entre outros.

Como compostos de partida para a ozonização, sugerem-se, compostos orgânicos carbonados insaturados com uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas na molécula cliváveis através de ozono.

Estes são, por exemplo, compostos insaturados da fórmula geral II



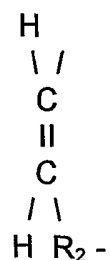
onde n é 0 ou 1, Q₁ designa hidrogénio ou os resíduos



em que R₁ está definido como acima

R₂ e R₃, independentemente um do outro, significam hidrogénio, um resíduo alquilo C₁ até C₄, um resíduo fenilo ou piridilo não substituído ou um substituído através de grupos inertes sob as condições reaccionais, ou representam um resíduo -COOR₁, ou significam um resíduo da fórmula (CH₂)_m-O-CO-(CH₂)_p, em que m pode ser um número inteiro de 1 até 4 e p um número inteiro de 1 até 6,

ou, caso n seja 1 e Q₁ represente o resíduo



R₂ e R₃ significam em conjunto uma ligação simples entre dois átomos de carbono vizinhos, ou um resíduo alcileno com 2 até 4 átomos de carbono, caso Y seja um resíduo o-fenileno ou um resíduo alcileno com 2 até 4 átomos de carbono e R signifique um átomo de hidrogénio,

pelo contrário Y tem o mesmo significado que X na fórmula I, caso n signifique 1, ou caso n seja 0, significa hidrogénio ou em conjunto com R₃ ou com R₃ e a ligação dupla C=C, significa um resíduo alifático, aralifático, aromático ou heteroaromático eventualmente substituído, com 1 até 50 átomos de carbono, que pode ser interrompido através de oxigénio, azoto ou enxofre, ou Y com R₃ e a ligação dupla C=C significa um resíduo monocíclico ou bicíclico com 4 até 20 átomos de carbono eventualmente substituído, que pode conter um ou 2 heteroátomos do grupo S, N ou O, ou Y e R em conjunto formam um resíduo monocíclico ou bicíclico com 4 até 20 átomos de carbono que pode estar substituído uma ou várias vezes através de grupos inertes sob as condições reaccionais,

e R é definido como na fórmula I.

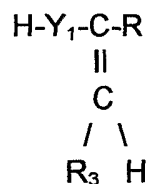
Substituintes adequados são de novo, grupos C₁-C₂₀-alquilo ou alcoxilo ou alquilalcoxilo, como possivelmente metilo, etilo,

i-propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, metoxilo, etoxilo, butoxilo, hexoxilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, etc.;

Grupos nitro, halogéneo, hidroxilo, CN, CONH₂, carboxilo, éster de ácidos carboxílicos, amino, SO₃H, etc.

Como produtos de partida podem assim ser convertidos aqueles compostos da fórmula II aos compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo correspondentes da fórmula I, nos quais, por exemplo, por Y se entende um resíduo alifático, por exemplo, um resíduo alcileno divalente, linear ou ramificado com 1 até 50, de um modo preferido, 1 até 20 átomos de carbono, em que um resíduo -CH₂- na cadeia alifática pode estar substituído através de oxigénio, azoto, enxofre ou através do resíduo -SO₂. Como exemplo para um resíduo aralifático, entendem-se resíduos aralcilenos, alquilarilenos ou alcilenarilenos com, por exemplo, 7 - 50, de um modo preferido, 7 - 20 átomos de carbono. Exemplo para um resíduo aromático é, por exemplo, um resíduo fenileno e para um resíduo heteroaromático um resíduo divalente de um, por exemplo, heterociclo mono ou bicíclico com um ou dois heteroátomos no anel, em que os anéis são, de um modo preferido, de cinco a seis membros. Os resíduos acima mencionados podem ainda estar substituídos através de um ou vários grupos inertes sob as condições reaccionais, por exemplo, através de grupos alquilo, alcoxilo ou alcoxicarbonilo, cada um com 1 até 10 átomos de carbono, de um modo preferido, com 1 até 4 átomos de carbono, ou através de grupos nitro.

De uma forma mais preferida, compostos insaturados da fórmula IIa



na qual

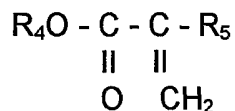
R está definido como na fórmula I e R₃ como definido na fórmula II e

Y₁ e R₃ são iguais e ambos significam o resíduo -(CH₂)_m-O-CO-(CH₂)_p, com m igual a 1 ou 2 e p igual a 1, 2 ou 3, ou

Y₁ em conjunto com hidrogénio representa um resíduo fenilo eventualmente substituído na posição *orto* e/ou *meta* e/ou *para* ou um resíduo heteroarilo de cinco ou seis membros eventualmente substituído com um heteroátomo no anel, sendo especialmente preferido contudo, o resíduo *para*-nitrofenilo, *p*-toluílo, 2- ou 4-piridinilo, ou em conjunto com a ligação dupla C=C um heterociclo monocíclico ou bicíclico eventualmente substituído, como por exemplo, quinolina ou indole não substituídos ou substituídos, ou no qual Y₁ e R em conjunto, formam um resíduo bicíclico com 4 até 10 átomos de carbono, que pode estar substituído uma ou várias vezes através de grupos inertes sob as condições reaccionais, são convertidos aos compostos carbonilo ou hidroxilo correspondentes preferidos.

Exemplos para compostos da fórmula IIa insaturados são dibutirato de 1,4-butanodiol, *para*-nitro- ou *para*-metilestireno, 2- ou 4-vinilpiridina, quinolina, 8-metilquinolina, 3-etil-8-metilquinolina, indole, dióxido de tiofeno, ácido estilbeno-2,2'-dissulfónico, ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-dissulfónico, 4,4'-vinilenodianilina, 4,4'-vinilenodipiridina, ácido 4,4'-etilbenodicarboxílico, β-pineno.

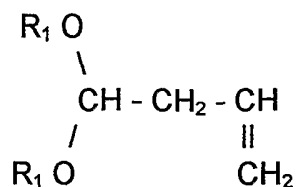
De um modo preferido, são também convertidos compostos da fórmula IIb



na qual

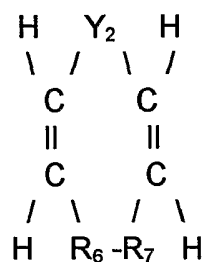
R₄ designa metilo ou etilo e R₅ metilo, etilo ou o resíduo etoxicarbonilo, aos compostos carbonilo preferidos correspondentes. São convertidos de forma especialmente preferida compostos, em que R₄ e R₅ significam metilo. Exemplos para compostos de partida da fórmula IIb são metacrilato de metilo, alquilacrilato de etilo ou metilenomalonato de dietilo.

Um outro grupo preferido de produtos de partida para a preparação dos compostos carbonilo correspondentes preferidos da fórmula I, são compostos da fórmula IIc



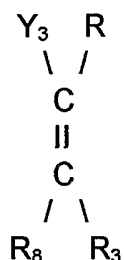
em que R₁, é definido como na fórmula I. Exemplos para compostos da fórmula IIc são 4,4-dimetoxibuteno ou 4,4-di-*n*-butoxi-buteno.

Além disso, de uma forma preferida, compostos da fórmula IIId

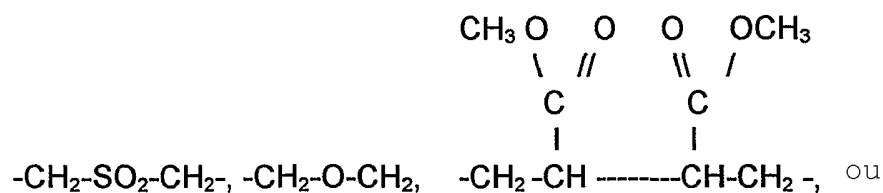


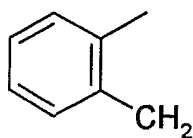
no qual Y_2 designa um resíduo o-fenileno ou um resíduo alcileno com 2 até 4 átomos de carbono e R_6 e R_7 em conjunto designam uma ligação simples entre os átomos de carbono vizinhos ou um resíduo alcileno com 2 até 4 átomos de carbono, são convertidos aos dialdeídos preferidos correspondentes da fórmula I. Exemplos para compostos da fórmula IIId são naftaleno ou 1,5-ciclooctadieno.

Finalmente, de uma forma preferida, um outro grupo de compostos insaturados da fórmula IIe



na qual se R e R_3 , cada um, significar H , Y_3 e R_8 em conjunto significam um resíduo alcileno com 2 até 6 átomos de carbono ou o resíduo





são convertidos aos dialdeídos preferidos correspondentes da fórmula I, ou se R e R₃, cada um, significar COOR₁ e Y₃ e R₈ significarem H, são convertidos aos correspondentes ésteres de glicoxilato, seus hemiacetais ou mono-hidratos preferidos da fórmula I.

Exemplos para compostos da fórmula IIe são ciclo-hexeno, cicloocteno, ciclododeceno, sulfoleno, indeno, tetra-hidroftalato de dimetilo ou 2,5-di-hidrofurano, bem como maleato de dimetilo ou dietilo, maleato de monofenilmentilo, maleato de monomentilo, fenchilo ou boneílo, bem como os ésteres fumáricos análogos.

Assim, para o processo de acordo com a invenção adequam-se os compostos mais variados, que também podem conter estruturas complexas com as mais diferentes funcionalidades. A par dos compostos de partida preferidos já mencionados, adequam-se assim também como educto, compostos com estruturas complexas, como cefalosporina entre outros. O único pré-requisito ou limitação na selecção dos eductos é a presença de pelo menos uma ligação dupla clivável através de ozono.

A ozonização de acordo com a invenção é efectuada a temperaturas de -80 °C até quase abaixo do limite de explosão do solvente utilizado, isto é, até 100 °C, em função do solvente utilizado. De um modo preferido, a temperatura perfaz, em função de novo do solvente utilizado, -30 até +80 °C, em que a

manutenção de uma temperatura de -20 até +50 °C é de novo especialmente preferida. A ozonólise pode aqui decorrer a pressão normal ou sob pressão.

A conversão com ozono dos compostos insaturados no passo a) decorre num solvente orgânico, em que os compostos de partida sejam bem solúveis ou numa solução aquosa.

Como solvente orgânico sugerem-se assim, álcoois, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, etc.

Solventes preferidos são, álcoois alifáticos inferiores, com 1 até 6 átomos de carbono, como metanol, etanol, *i*-propanol, etc., em que a utilização de metanol e etanol é especialmente preferida, ou misturas com hidrocarbonetos não halogenados. Na preparação de, por exemplo, hemiacetais de ácido glioixílico da fórmula I, o álcool utilizado como solvente é importante na medida em que este álcool participa na formação do acetal.

O passo da ozonização pode contudo também, em função do educto utilizado, ser efectuado em solução aquosa. Se o próprio composto de partida não fôr solúvel em água, são utilizados os seus sais. Aqui adequam-se todos os sais, que conduzam a compostos solúveis em água. Exemplos para isso são, sais alcalinos ou alcalinoterrosos, como possivelmente sais de sódio, potássio, cálcio, ou magnésio. A solução aquosa do sal correspondente do composto de partida seleccionado pode contudo também ser preparada através da adição de um ácido ou base adequados. Como ácidos são utilizados, de um modo preferido, ácidos minerais, como ácido sulfúrico, nítrico ou fosfórico.

A conversão com ozono decorre, de acordo com a invenção, de forma contínua, em que o ozono, dependendo da reactividade do educto ou substrato em relação ao solvente utilizado, é utilizado numa quantidade estequiométrica até um excesso em 40%. De um modo preferido processa-se com quantidades estequiométricas até 20% em excesso em ozono.

Numa primeira variante é utilizado um dispositivo, que consiste em dois aparelhos de absorção, dispositivos para dissipação do calor reaccional, como possivelmente permutadores de calor externos ou internos, e dispositivos para separar fase gasosa e líquida. Os fluxos de educto aqui são em contracorrente. O produto de partida é alimentado no primeiro aparelho de absorção, em que a concentração de partida depende do educto utilizado e das condições reaccionais, e encontra-se de um modo preferido entre 1 e 3 mole/L, em relação às ligações duplas, especialmente preferido entre 1,2 e 2 mole/L, em relação às ligações duplas; a corrente de O_2 que conduz o ozono, em contrapartida, é introduzida no segundo aparelho de absorção. A quantidade de ozono é aqui seleccionada de tal maneira em função da reactividade do educto, que corresponde para substâncias reactivas, de um modo preferido, a um consumo de ozono aproximadamente estequiométrico até a aproximadamente 107% da quantidade estequiométrica, e para substâncias menos reactivas, um consumo de ozono de aproximadamente 107 até 140%, de um modo preferido até 120%, da quantidade estequiométrica em relação ao composto de partida.

No 1º aparelho de absorção o educto utilizado é colocado em contacto com a corrente de ozono, que depois de fluir através do 2º aparelho de absorção, é alimentado no 1º aparelho de absorção. Neste aparelho ocorre um déficit em ozono, uma vez que

aqui existem grandes quantidades de educto, enquanto o teor de ozono da corrente alimentada é reduzido até 95%, em função do substrato e da natureza da coluna, como resultado de ser utilizado na reacção no 2º aparelho de absorção. Depois da reacção do ozono alimentado no 1º aparelho de absorção com o educto introduzido correspondente, a mistura reaccional abandona o 1º aparelho e é separada numa fase gasosa e numa fase líquida. Na fase gasosa não se encontra contido praticamente mais nenhum ozono. A fase líquida, que agora ainda não contém educto convertido, solvente e o produto correspondente da ozonólise, é então alimentada no 2º aparelho de absorção, no qual, como já foi descrito acima, é introduzido a corrente de O_2 que conduz o ozono, com a concentração de partida de ozono mencionada. Assim, ocorre neste aparelho um excesso de ozono, em relação ao educto, uma vez que já só existe apenas uma pequena percentagem da quantidade de educto, em relação à quantidade originalmente utilizada. A quantidade de educto perfaz assim somente apenas 1 até 10%, de um modo preferido, 1 até 5% e de um modo especialmente preferido de 1 até 3% da concentração de partida. Em contrapartida, existem já no 2º aparelho de absorção grandes quantidades de produto de ozonólise, obtidos através da reacção no 1º aparelho de absorção.

De forma inesperada, o ozono introduzido, não obstante a reduzida concentração em educto e as elevadas concentrações de produto de ozonólise, reage mais rapidamente com as quantidades residuais de educto do que com o produto da ozonólise ou o solvente, de forma que mesmo para estas relações de concentração, não se obtêm as elevadas perdas de rendimento na realidade a esperada pelo especialista.

Depois de terminada a conversão, a mistura reaccional abandona o 2º aparelho de absorção e é de novo separada numa fase gasosa e numa fase líquida. Na fase gasosa está ainda contida, como descrito acima, apenas uma pequena percentagem de ozono, que é colocado no 1º aparelho para outra conversão de educto alimentado de novo. A fase líquida, que agora já só contém o produto da ozonólise correspondente no solvente utilizado, é assim conduzida ao passo de processamento (hidrogenação, oxidação ou aquecimento).

Esta variante é aplicada, de um modo preferido, a eductos que reajam rapidamente em comparação ao solvente ou ao produto de ozonólise formado.

Numa outra variante, a corrente de educto é de novo introduzida no 1º aparelho de absorção. A corrente de O₂ que conduz o ozono, neste modo de procedimento, é logo introduzida no 1º aparelho, em que contudo uma parte da corrente é logo desviada para o 2º aparelho e aí introduzida (divisão de ozono). A divisão da corrente de O₂ que conduz o ozono decorre aqui numa relação do 1º aparelho para o 2º aparelho de 50:50 até 90:10, de um modo preferido, de 70:30 até 85:15.

A corrente de O₂ introduzida no aparelho 1 e 2 contém aqui aproximadamente 4-10%, de um modo preferido, 5-8% de ozono. No 1º aparelho de absorção ocorre assim mais uma vez um déficit de ozono, uma vez que neste aparelho existem grandes quantidades de educto. A concentração de educto, em relação às ligações duplas, depois de percorrer o 1º aparelho de absorção depende da relação de divisão da corrente de ozono e perfaz para uma divisão de 50:50, de um modo preferido, 0,9 até 2 mole/L, de um modo especialmente preferido 1 até 1,5 mole/L, e para uma divisão de

90:10, de um modo preferido 0,1 mole/L até 0,5 mole/L, de um modo especialmente preferido 0,1 até 0,3 mole/L.

Depois de terminada a conversão, a mistura reaccional abandona o 1º aparelho de absorção e é separada numa fase gasosa e numa fase líquida, em que na fase gasosa já só se encontra contida apenas uma pequena percentagem de ozono. A fase líquida que contém, principalmente o produto correspondente da ozonólise no solvente utilizado e o restante educto ainda não convertido já só numa concentração de 5 até 50%, de um modo preferido 10 até 50% da concentração de partida, é então introduzida no 2º aparelho de absorção, no qual é colocada em contacto com a corrente de ozono desviada, como descrito acima. No 2º aparelho de absorção existe um excesso de ozono, uma vez que como descrito, já só pequenas quantidades de educto passam para o 2º aparelho. Apesar do produto de ozonólise e solvente, que na realidade têm uma elevada tendência para a reacção com ozono, existirem em quantidades consideravelmente maiores em comparação com o educto, apenas o educto ainda não convertido reage contudo com o ozono alimentado.

Depois de terminada a conversão, a mistura reaccional abandona o 2º aparelho de absorção e é separada de novo numa fase gasosa e numa fase líquida. Na fase gasosa não estão contidas nenhuma ou já só estão contidas pequenas quantidades negligenciáveis de ozono. A fase líquida, que agora contém apenas o produto da ozonólise correspondente no solvente utilizado, é então conduzida para a fase de tratamento (passo b).

Esta variante é aplicada, de um modo preferido, a substratos que reagem lentamente.

Numa modificação desta variante, o gás de escape do 1º aparelho de absorção pode ser misturado com a corrente parcial desviada, através da qual esta é diluída. Neste caso é conseguida uma poupança de oxigénio na corrente de O_2 que conduz o ozono. Além disso, é um pouco reduzido o consumo total de ozono.

Além disso é possível introduzir apenas a corrente gás de escape do 1º aparelho de absorção no 2º aparelho de absorção, e dispensar a divisão da corrente original de O_2 que conduz o ozono, de maneira que toda a corrente O_2 que conduz o ozono é introduzido no 1º aparelho de absorção. Desta forma reduz-se quer o défice em ozono no 1º aparelho de absorção como também o excesso de ozono no 2º aparelho de absorção.

Em todas as variantes de ozonização também é possível dosear o educto em ozonização ininterrupta, desde que o teor de educto seja reduzido a um valor previamente estabelecido, de maneira que o teor seja mantido constante nesse valor durante a ozonização.

Por aparelhos de absorção entendem-se, na ozonização de acordo com a invenção, aparelhos habituais, que efectivem uma permuta gás-líquido, como possivelmente colunas de absorção, colunas de borbulhamento, reactores de agitação, caldeira de agitação, misturador, reactores de circulação etc.

Numa outra forma de execução preferida, a ozonólise contínua é conduzida em duas colunas de borbulhamento como aparelhos de absorção. A corrente de ozono pode aqui outra vez fluir em contra-corrente, como na variante para substratos que reagem rapidamente, embora de um modo preferido seja utilizada a divisão de ozono.

A combinação de colunas de borbulhamento como aparelhos de absorção e divisão de ozono adequa-se especialmente para substratos que reagem lentamente e para reacções em sistema aquoso, por exemplo, para a ozonólise de quinolina em sistema aquoso.

A ozonólise contínua de acordo com a invenção distingue-se pelo seu processo simples. É vantajoso, em especial, o facto de não ocorrer nenhuma interrupção de ozono na permuta das cargas, e a quantidade ou a concentração de ozono na saturação, isto é, no final da reacção é mais facilmente controlável. Através desta forma de condução contínua, são além disso mantidas mais pequenas as quantidades de peróxido na solução reaccional em comparação com o estado da técnica. A mistura reaccional que abandona o aparelho de circulação para a ozonólise apresenta um teor de peróxidos de 1 até 2, de um modo preferido, 1 até 1,5 mole/L.

Associada à ozonólise contínua, decorre de acordo com a invenção, o processamento da solução de peróxidos, que depende das condições reaccionais seleccionadas durante a ozonólise. Se a ozonólise for conduzida em solução aquosa de ácido aquoso ou mineral, então os peróxidos obtidos através da ozonólise, podem ser conduzidos aos produtos finais correspondentes, por exemplo, através de simples aquecimento. Isto é o caso, em especial, quando quinolinas substituídas são convertidas aos correspondentes ácidos piridinocarboxílicos substituídos, como possivelmente em ácido 2-acetilnicotínico. Aqui, de um modo preferido, é borbulhado simultaneamente oxigénio, na forma de oxigénio puro ou na forma de ar, de maneira a evitar a formação de produtos secundários.

Em outros casos em associação com a ozonólise é necessário um passo de oxidação, de maneira a obterem-se os produtos finais desejados. Para esse efeito, a solução de peróxidos é tratada com um agente de oxidação adequado, por exemplo, com peróxido de hidrogénio, hipocloreto, perácidos, peroxidissulfato, etc.

Se forem utilizados compostos de estilbeno como produtos de partida, então ocorre depois da ozonólise uma mistura do aldeído e hidroperóxido correspondentes. O peróxido pode ser decomposto, quer de forma ácida como também alcalina. Se o aldeído fôr o produto final desejado, então este é isolado a partir da mistura. Se o ácido correspondente fôr o produto desejado, decorre ainda um passo de oxidação.

Se a ozonólise não decorrer em solução aquosa, mas num solvente orgânico, então efectua-se em associação com a ozonólise uma hidrogenação contínua. Aqui é somente decisivo que os produtos peroxídicos da ozonólise se encontrem, pelo menos, parcialmente solúveis num agente de dissolução orgânico inerte sob as condições reaccionais da hidrogenação. Sob agentes de dissolução orgânicos entendem-se aqui, a par dos solventes utilizados para a ozonólise não aquosa, agentes de dissolução habitualmente utilizados na hidrogenação, como por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, eventualmente clorados, como pentano, hexano, ciclo-hexano, tolueno, xileno, cloreto de metileno, dicloroetano, clorobenzeno, ésteres de ácidos carboxílicos, como acetato de metilo, etilo ou butilo, éteres e cetonas, desde que não sejam passíveis de formar peróxidos críticos do ponto de vista técnico de segurança, bem como álcoois, como metanol, etanol, iso-propanol. Na utilização de álcoois como agentes de dissolução, podem-se formar como produtos, não só aldeídos ou cetonas correspondentes às olefinas

utilizadas, mas também seus hemiacetais, acetais ou seus cetais, em que a acetalização ou cetalização é essencialmente dependente das condições do valor do pH.

De um modo preferido são utilizados, no processo de acordo com a invenção, soluções peroxídicas de ozonólise num álcool alifático inferior com 1 até 6 átomos de carbono, de um modo especialmente preferido, em metanol ou etanol. Contudo, para o processo de acordo com a invenção, a concentração dos peróxidos na solução não é, de forma surpreendente, importante. Em geral as soluções de produtos peroxídicos de ozonólise, que são obtidas através da ozonólise contínua acima descrita, apresentam uma concentração de peróxidos abaixo de 2, de um modo preferido abaixo de 1,5 mole/L. Uma vez que os peróxidos em elevadas concentrações têm tendência para decomposição do tipo explosão, é conseqüentemente preferido que se tome em atenção que as soluções utilizadas apresentem uma concentração de peróxidos abaixo de 2, de um modo especialmente preferido abaixo de 1,5 mole/L.

A hidrogenação catalítica dos produtos de ozonólise que se segue à ozonização é efectuada, no processo de acordo com a invenção, em solução diluída, em que eventualmente através de medidas e dispositivos adequados para esse efeito, é tido em atenção que durante toda a hidrogenação, seja ajustado e mantido um teor de peróxidos na solução de hidrogenação abaixo de 1,5 mole/L, de um modo preferido abaixo de 1 mole/L, de um modo especialmente preferido abaixo de 0,1 mole/L, de um modo muito especialmente preferido no máximo 0,05 mole/L, e em especial no máximo 0,02 mole/L.

Para a condução na prática, coloca-se, por exemplo, num reactor de hidrogenação, uma suspensão do catalisador no álcool utilizado no passo a) na ozonização, de um modo preferido, em metanol ou etanol, de um modo especialmente preferido em metanol, e a solução obtida na ozonização é alimentada continuamente através de um dispositivo de doseamento regulável. Na adição da solução de ozonólise no início e no decurso da hidrogenação, é necessário ter naturalmente em atenção, que através da quantidade introduzida de produtos de ozonização contendo peróxidos, não seja ultrapassado na solução de hidrogenação o teor de peróxidos acima indicado.

Através da pequena concentração em produtos de ozonização contendo peróxidos durante o próprio processo de hidrogenação, a relação em quantidades de catalisador em relação ao substrato a ser reduzido é uniformemente favorável ao longo de toda a duração da hidrogenação, de maneira que também, no caso do catalisador ser utilizado de forma poupada, seja assegurada uma redução rápida. Desta maneira é também evitado o envenenamento do catalisador, que de outra forma é observado para elevadas concentrações de peróxidos, e a assim associada perda de actividade do catalisador.

Numa visão geral pode-se contudo, através da alimentação em contínuo, clivar redutivamente uma grande quantidade de produtos de ozonização num volume relativamente pequeno, em que no passo final do processo ocorrem soluções concentradas, e em que a par do próprio solvente, se pode poupar também tempo e custos na remoção destilativa do solvente durante o processamento.

Como catalisadores adequam-se, para a hidrogenação, os catalisadores de metais nobres habitualmente utilizados, que

podem ser utilizados na forma de pó de contacto com materiais de suporte ou sem material de suporte. São utilizados, de um modo preferido, catalisadores de paládio ou platina, em especial catalisadores de platina sem material de suporte. Como pós de contacto adequam-se como material de suporte, por exemplo, carvão, alumina, sílica gel ou terra diatomácea. Também podem ser utilizados catalisadores monolíticos. Sob um catalisador monolítico entende-se um catalisador que é constituído a partir de um suporte que está revestido com um material de base de catalisador. O suporte possui, de um modo preferido, uma área superficial tão grande quanto possível, que pode ser conseguida, por exemplo, através de estruturas na forma de favos ou lamelas. O suporte encontra-se na forma de uma peça e pode consistir de materiais adequados para esse efeito, por exemplo, de metal, vidro, cerâmica, material sintético. É preferido um suporte metálico, por exemplo, de aço, alumínio, porque se demonstrou que estes absorvem de forma uniforme o calor reaccional e pode dissipar de novo no meio reaccional circundante. Verificou-se designadamente, que na utilização de materiais não condutores como suportes, pode ocorrer sobreaquecimento no meio reaccional, de maneira que os rendimentos e purezas dos produtos reacionais podem ser negativamente influenciados. Como material base de catalisador, entendem-se de novo, materiais de base de catalisadores habituais para na de soluções peroxídicas orgânicas. Materiais base de catalisador habituais são, por exemplo, metais nobres, como platina, paládio, metais de transição, como níquel, cobalto, ródio, seus óxidos, ou misturas destes metais ou óxidos de metais. Aqui, estes metais podem ser parcialmente envenenados através de metais pesados como chumbo, bismuto. No processo de acordo com a invenção são utilizados, de um modo preferido, metais nobres ou misturas de metais nobres com metais de transição como material de base de catalisador. Os

rendimentos no processo de acordo com a invenção, são em si independentes da quantidade de catalisador utilizada, contudo recomenda-se no sentido de conseguir uma velocidade de hidrogenação suficiente dos catalizadores indicados, utilizar quantidades de metal nobre de 0,1 até 5% em peso, de um modo preferido de 0,5 até 2% em peso, em relação à quantidade total de produtos de ozonização alimentados em cada caso por hora.

No processo de acordo com a invenção são consumidas para a redução dos produtos de ozonização, quantidades equivalentes de hidrogénio. A quantidade de hidrogénio que pode ser utilizada na hidrogenação, varia de um equivalente molar até a um excesso de várias vezes molar. A utilização de hidrogénio em excesso não trás consigo nenhuma vantagem e é apenas conveniente no sentido de garantir um fornecimento suficiente da mistura de hidrogenação com hidrogénio.

A hidrogenação pode decorrer, no processo acordo com a invenção, sob condições praticamente sem pressão. Sob condições praticamente sem pressão devem ser entendidas aqui, pressões de 1 até aproximadamente 3 bar, como é habitual na técnica, de maneira a evitar a penetração de ar no reactor de hidrogenação. Desta maneira a redução dos produtos de ozonização é muito fácil de ser efectuada do ponto de vista técnico e instrumental. É também contudo possível efectuar a hidrogenação a uma pressão até 20 bar e desta maneira aumentar a velocidade da hidrogenação.

A clivagem redutiva decorre em geral de forma exotérmica e é efectuada em função do produto a temperaturas de -10 até 150 °C, de acordo com uma forma de execução preferida da presente

invenção, a +15 até +70 °C e de um modo especialmente preferido a temperaturas na gama de +20 até +50 °C.

Durante a hidrogenação é mantido, de uma forma preferida, um valor de pH de 2 até 5. Uma vez que durante o decurso da hidrogenação se podem formar em pequenas quantidades produtos secundários ácidos, pode-se eventualmente, para manutenção do valor de pH desejado, efectuar a adição doseada de uma base, de um modo preferido, solução alcalina diluída de sódio.

Depois de terminada a hidrogenação obtém-se sob as condições do processo de acordo com a invenção, uma solução, de um modo preferido alcoólica, dos produtos do processo que se encontra completamente livre de peróxidos e que pode ser processada sem riscos.

Para a hidrogenação contínua de acordo com a invenção adequam-se todos os reactores de hidrogenação que assegurem uma transferência de massa suficiente de hidrogénio para a fase líquida.

Estes podem ser, por exemplo, reactores de agitação dos mais diferentes tipos de construção, como por exemplo, caldeira de agitação, reactor de circulação, etc., que apresentam agitadores adequados, como possivelmente 3 agitadores em pá, injectores etc. Também podem ser utilizados contudo colunas de borbulhamento agitadas ou não agitadas, reactores de leito fluidificado etc.

No processo de acordo com a invenção, neste caso numa variante, a solução do produto da ozonólise contendo peróxidos obtida a partir da fase da ozonólise e a corrente de hidrogénio

são introduzidas no aparelho de hidrogenação. O aparelho de hidrogenação é constituído aqui, por exemplo, por um reactor de agitação, equipado com um agitador de 3 pás, canalização para indução de hidrogénio, medidor de hidrogénio, medidor de pH, medidor de temperatura, arrefecimento, dispositivo de filtração e bombas de doseamento. São inicialmente introduzidos, o solvente desejado e o catalisador utilizado, de um modo preferido nenhum catalisador monolítico. A solução de peróxidos é então alimentada sob agitação, de um modo preferido, sob forte agitação sob uma introdução contínua de hidrogénio. O teor desejado de peróxidos pode ser regulado através da velocidade de doseamento. Eventualmente pode ser introduzido em simultâneo, o aditivo básico para a regulação do valor do pH. O volume da solução do reactor é mantido constante através de descargas reguladas pelo nível feitas pela unidade de filtração, em que o teor de peróxido da solução descarregada é continuamente controlado. O teor de peróxidos da solução separada é aqui inferior a 0,01 mole/L. Dispensa-se aqui uma separação do catalisador ao contrário do que ocorre no estado da técnica, uma vez que o catalisador não é descarregado com a solução do produto no caso de selecção adequada da unidade de filtração, mas é reintroduzido no recipiente reaccional. Unidades de filtração especialmente adequadas são assim aparelhos de filtração de corrente transversal, que são equipados, por exemplo, com filtros de metal na forma de tubos sinterizados ou filtros de metal imersos.

Através da condução do processo de acordo com a invenção, é assim possível utilizar o catalisador durante anos, uma vez que não ocorre envenenamento químico. Tornam-se perceptíveis apenas os desgastes mecânicos pela utilização de vários anos. Além disso, os peróxidos reagem rapidamente e de forma fiável.

O passo b) pode ser efectuado quer de forma contínua, mas também de forma descontínua.

Exemplo 1 (Exemplo de comparação A: Em lotes)

a) Ozonização

Num aparelho de recirculação contínua, consistindo numa coluna de absorção, recipiente de separação, bomba de recirculação e permutador de calor externo, foram previamente colocados 4 litros de uma solução metanólica de 900 g de DMM (teor de 225 g/L, correspondendo a 1,56 mole/L). A temperatura foi arrefecida através de arrefecimento através de um permutador de calor externo a -20 °C. A quantidade de circulação fez aproximadamente 220 L/h.

A solução foi colocada em contacto na coluna de absorção com corrente de 2500 NL/h de ozono/oxigénio com um teor de ozono de 55 g/Nm³ e reagiu com o ozono contido. A reacção exotérmica ocorreu praticamente de forma imediata, o ozono foi absorvido quantitativamente. No recipiente de separação, na base da coluna de absorção a mistura separou-se numa fase líquida e numa fase gasosa.

Depois de terminada a ozonólise, o teor de DMM fez aproximadamente 2 g/L, correspondendo a 1% da quantidade de partida.

A quantidade de ozono absorvida foi determinada e perfez no total, aproximadamente 305 g, correspondendo a 102% do valor teórico.

b) Hidrogenação:

A solução obtida da ozonólise foi dividida em porções e foi alimentada, através de um recipiente de doseamento, num reactor de hidrogenação, no qual foi previamente colocada uma suspensão de 1,5 g de catalisador de Pt de Adams preparado através da hidrogenação de PtO_2 , em 0,5 litros de metanol, e que foi cheio com hidrogénio, em tais doses, que o teor de peróxidos no reactor de hidrogenação no início e no decurso de toda a hidrogenação perfez no máximo 0,1 mole/L. Continua-se a hidrogenação sob forte agitação e adição de hidrogénio, até teste negativo para os peróxidos, em que durante todo o período de hidrogenação foi mantida uma temperatura de 30 °C - 33 °C e através de adição de NaOH metanólico, um valor de pH de 2 até 4.

De seguida o conteúdo do reactor de hidrogenação foi filtrado por sucção, através de um filtro, até a um resíduo de 0,5 litros, a solução ozonizada de novo foi alimentada no reactor através do recipiente de doseamento, e repetiu-se o processo de hidrogenação sob as condições reaccionais acima indicadas.

Depois de terminada a hidrogenação foi estabelecido um teor de hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo de 12,125 mole (97% do valor teórico) determinado polarograficamente. Para o processamento adicional, o NaOH presente na forma ligada na mistura de hidrogenação foi cuidadosamente precipitado por

arrefecimento com solução de H_2SO_4 a 98% na forma de Na_2SO_4 e separado por filtração. O metanol foi então removido no evaporador rotativo e o resíduo destilado a aproximadamente 55 °C e 25 Torr. O rendimento em hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo puro perfez 1425 g (11,87 mole), correspondendo a 95 % do valor teórico.

Exemplo 2:

a) Ozonização

No aparelho de recirculação do exemplo 1 foram ozonizados 4 litros de solução metanólica de DMM como descrito no exemplo 1. Logo que o teor de DMM desceu a 2 g/L, foi alimentada mais solução de DMM com a mesma concentração como no exemplo 1, sem interrupção de introdução de O_3 , de maneira que o teor de DMM foi mantido constante entre 2 e 3 g/L. Desta maneira foram obtidos no total 16 litros de solução metanólica de peróxidos, tendo sido ozonizados 3600 g de DMM.

A quantidade total de ozono absorvida perfez 1450 g correspondendo a 30,25 mole = 121% do valor teórico. O consumo de ozono foi significativamente maior relativamente ao exemplo 1, sendo o ozono consumido em reacções secundárias.

b) Hidrogenação:

A solução obtida na ozonólise foi alimentada, através de um recipiente de doseamento, num reactor de hidrogenação, no qual foi previamente colocada uma suspensão de 1,5 g de Pt em 0,5

litros de metanol, e que foi cheio com hidrogénio, numa tal taxa de doseamento que o teor de peróxidos no reactor de hidrogenação no início e no decurso de toda a hidrogenação perfez no máximo 0,01 mole/L. O hidrogénio consumido foi suplementado através de controlo contínuo de pressão. Aqui durante todo o período de hidrogenação foi mantida uma temperatura de 30 °C - 33 °C por arrefecimento, bem como um valor de pH de 2 até 3 através de adição de NaOH metanólico. Logo que o reactor de hidrogenação se encontrou cheio, foi continuamente retirada solução hidrogenada através de um filtro imerso, de maneira a manter o nível aproximadamente. Aqui não foi interrompido o doseamento da solução de peróxidos. O teor de peróxidos foi controlado de forma contínua através de titulação iodométrica.

Depois de terminada a hidrogenação o reactor de hidrogenação foi esvaziado através do filtro e foi estabelecido um teor de hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo de 5100 g = 42,5 mole (85% do valor teórico) determinado polarograficamente.

Exemplo 3:

a) Ozonização:

Num aparelho de recirculação como foi descrito no exemplo 1, foram ozonizados em 4 partes de 4 litros cada, 16 litros de uma solução de 3600 g de DMM em metanol, até o teor de DMM ter descido até aproximadamente 40 g/L. A solução de peróxidos assim obtida foi armazenada a baixa temperatura de aproximadamente -30 °C. Durante o armazenamento não foi verificado nem uma reacção exotérmica, nem uma redução do teor de peróxidos.

No segundo passo da ozonização a solução de peróxidos armazenada foi ozonizada de forma análoga ao exemplo 2 até um teor de DMM de 2-3 g/L. Desta maneira foram obtidos no total 16 litros de solução metanólica de peróxidos, tendo sido neste caso ozonizados 3600 g de DMM.

A quantidade total de ozono absorvida fez 1252 g correspondendo a 26,1 mole = 104% do valor teórico.

b) Hidrogenação:

A solução obtida na ozonólise foi alimentada, através de um recipiente de doseamento, num reactor de hidrogenação, no qual foi previamente colocada uma suspensão de 1,5 g de Pt em 0,5 litros de metanol, e que foi cheio com hidrogénio, numa tal taxa de doseamento que o teor de peróxidos no reactor de hidrogenação no início e no decurso de toda a hidrogenação fez no máximo 0,01 mole/L. O hidrogénio consumido foi suplementado através de controlo contínuo de pressão. Aqui durante todo o período de hidrogenação foi mantida uma temperatura de 30 °C - 33 °C por arrefecimento, bem como um valor de pH de 2 até 3 através de adição de NaOH metanólico. Logo que o reactor de hidrogenação se encontrou cheio, foi continuamente retirada solução hidrogenada através de um filtro imerso, de maneira a manter o nível aproximadamente constante. Aqui não foi interrompido o doseamento da solução de peróxidos. O teor de peróxidos foi controlado de forma contínua através de titulação iodométrica.

Depois de terminada a hidrogenação o reactor de hidrogenação foi esvaziado através do filtro e foi estabelecido um teor de

hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo de 48 mole (96% do valor teórico) determinado polarograficamente.

Exemplo 4:

Ozonização:

Num aparelho de recirculação, como descrito no exemplo 3, foram ozonizados 16 litros de uma solução de 3600 g de DMM em metanol, até o teor de DMM ter descido, desta vez contudo, até aproximadamente 120 g/L. A solução de peróxidos assim obtida foi armazenada a baixa temperatura de aproximadamente -30 °C. Durante o armazenamento não foi verificado nem uma reacção exotérmica, nem uma redução de teor peróxidos.

No segundo passo da ozonização a solução de peróxidos armazenada foi ozonizada de forma análoga ao exemplo 2 até um teor de DMM de 2-3 g/L. Desta maneira foram obtidos no total 16 litros de solução metanólica de peróxidos, tendo sido ozonizados 3600 g de DMM.

A quantidade total de ozono absorvida fez 1288 g correspondendo a 26,8 mole = 107% do valor teórico.

b) Hidrogenação:

A solução obtida na ozonólise foi alimentada, através de um recipiente de doseamento, num reactor de hidrogenação, no qual foi previamente colocada uma suspensão de 1,5 g de Pt em 0,5 litros de metanol, e que foi cheio com hidrogénio, numa tal taxa

de doseamento que o teor de peróxidos no reactor de hidrogenação no início e no decurso de toda a hidrogenação perfez no máximo 0,01 mole/L. O hidrogénio consumido foi suplementado através de controlo contínuo de pressão. Aqui durante todo o período de hidrogenação foi mantida uma temperatura de 30 °C - 35 °C por arrefecimento, bem como um valor de pH de 2 até 3 através de adição de NaOH metanólico. Logo que o reactor de hidrogenação se encontrou cheio, foi continuamente retirada solução hidrogenada através de um filtro imerso, de maneira a manter o nível aproximadamente constante sem alteração. Aqui não foi interrompido o doseamento da solução de peróxidos. O teor de peróxidos foi controlado de forma contínua através de titulação iodométrica.

Depois de terminada a hidrogenação o reactor de hidrogenação foi esvaziado através do filtro e foi estabelecido um teor de hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo de 2748 = 47,9 mole (95,8% do valor teórico) determinado polarograficamente.

Exemplo 5

a) Ozonização

Num aparelho de recirculação como foi descrito no exemplo 3 foram ozonizados 4 litros de uma solução de 900 g de DMM em metanol até o teor de DMM ter descido até aproximadamente 40 g/L. Depois, com alimentação uniforme de ozono, foram doseados mais 20 L de uma solução de concentração de 225 g/L, de maneira que o teor de DMM na solução de ozonólise foi mantido a 40 ± 2 g/L. O nível no aparelho foi mantido constante através da remoção da solução de peróxidos em excesso resultante. A solução

de peróxidos assim obtida foi armazenada a baixa temperatura de aproximadamente -30°C . Durante o armazenamento não foi verificado nem uma reacção exotérmica, nem uma redução de teor peróxidos.

No segundo passo da ozonização a solução de peróxidos, armazenada, foi ozonizada de forma análoga ao exemplo 2 até um teor de DMM de 2-3 g/L. Desta maneira foram obtidos no total 24 litros de solução metanólica de peróxidos, tendo sido ozonizados 5400 g de DMM.

A quantidade total de ozono absorvida fez 1900 g correspondendo a 39,6 mole = 106% do valor teórico.

b) A hidrogenação foi efectuada como no exemplo 4.

Depois de terminada a hidrogenação, o reactor de hidrogenação foi esvaziado através do filtro e foi estabelecido um teor de hemiacetal de metanol de glioxilato de metilo de 8640 g (rendimento 96,0% do valor teórico) determinado polarograficamente.

Exemplo 6 (Exemplo de comparação B: Ozonólise em lotes hidrogenação cont.)

a) Ozonização:

Foi preparada uma solução de peróxidos através da ozonólise de naftaleno em metanol de forma análoga ao exemplo 1. Para este efeito foram ozonizados 256 g de naftaleno em 4 litros de

solução metanólica. O naftaleno inicialmente insolúvel dissolve-se no decurso da ozonização.

b) Hidrogenação:

A solução obtida na ozonólise foi alimentada, através de um recipiente de doseamento, num reactor de hidrogenação, no qual foi previamente colocada uma suspensão de 1,5 g de Pt em 0,5 litros de metanol, e que foi cheio com hidrogénio, numa tal taxa de doseamento que o teor de peróxidos no reactor de hidrogenação no início e no decurso de toda a hidrogenação perfez no máximo 0,01 mole/L. O hidrogénio consumido foi suplementado através de controlo contínuo de pressão. Aqui durante todo o período de hidrogenação foi mantida uma temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por arrefecimento, bem como um valor de pH de 2 até 4 através de adição de NaOH metanólico. Logo que o reactor de hidrogenação se encontrou cheio, foi continuamente retirada solução hidrogenada através de um filtro imerso, de maneira a manter o nível aproximadamente constante. Aqui não foi interrompido o doseamento da solução de peróxidos.

Depois de terminada a hidrogenação foi determinado através de GC (cromatografia de gás), um teor de *orto*-ftalaldeído de 220,5 g (82,3% do valor teórico). Para o processamento, a solução foi ajustada com H_2SO_4 a pH de 1. Depois de 4 horas a acetalização foi completada. A solução metanólica de acetal foi adicionada gota a gota a uma solução alcalina em excesso e o metanol foi destilado simultaneamente. O acetal foi extraído da mistura reaccional duas vezes com MTBE (éter *terc*-butilmetílico) e o solvente foi removido no evaporador rotativo. Resultou um

resíduo de dimetilacetal de ftalaldeído. O peso perpez 293,3 g, correspondendo a 81,5% do valor teórico.

Exemplo 7:

a) Ozonização:

No aparelho de recirculação do exemplo 1, foram ozonizados, como no exemplo 2, 4 litros de solução metanólica de naftaleno a 0,5 molar. Logo que o teor de naftaleno desceu a 2 g/L, foram alimentados mais 0,5 molar de solução de naftaleno sem interrupção da introdução de O_3 , de maneira que foi mantido constante o teor de naftaleno entre 2 e 3 g/L. Desta maneira foram obtidos no total 8 litros de solução metanólica de peróxidos, sendo ozonizados 512 g de naftaleno.

A quantidade total de ozono absorvida perpez 495 g correspondendo a $10,31 = 129\%$ do valor teórico.

b) Hidrogenação:

A hidrogenação foi efectuada de forma contínua como no exemplo 6.

Depois de terminada a hidrogenação foi determinado através de GC um teor de orto-ftalaldeído de 160,7 g (60% do valor teórico).

Exemplo 8:

a) Ozonização:

Num aparelho de recirculação como no exemplo 3, foram ozonizados 8 litros de uma solução de 512 g de naftaleno em metanol até o teor de naftaleno ter descido até aproximadamente 20 g/L. A solução de peróxidos assim obtida foi armazenada a baixa temperatura de aproximadamente -30 °C. Durante o armazenamento não foi verificado nem uma reacção exotérmica, nem uma redução de teor peróxidos.

No segundo passo da ozonização a solução de peróxidos armazenada foi ozonizada de forma análoga ao exemplo 2 até um teor de naftaleno de 2-3 g/L. Desta maneira foram obtidos no total 8 litros de solução metanólica de peróxidos.

A quantidade total de ozono absorvida fez 458 g correspondendo a $9,54 = 119\%$ do valor teórico.

b) Hidrogenação:

A hidrogenação foi efectuada de forma contínua como no exemplo 6.

Depois de terminada a hidrogenação foi determinado através de GC um teor de orto-ftalaldeído de 417,9 g (78% do valor teórico).

Exemplo 9: (Exemplo de comparação C)

4 Litros de uma solução de 600 g de metacrilato de metilo em metanol, com adição de 0,1 g de hidroquinona para evitar uma polimerização, foram ozonizados como no exemplo 2 até um teor de MMA de 1 g/L, e depois hidrogenados com um catalisador de Lindlar de 5% Pd/Pb sobre CaCO_3 a pH 5. Uma parte do metacrilato de metilo utilizado foi descarregado na ozonólise através do gás de escape O_2 . O consumo de ozono perfez com 266 g, apenas 92% do valor teórico. Depois da hidrogenação o piruvato de metilo obtido na solução foi determinado, com 528 g correspondendo a 86,3% do valor teórico relativamente ao metacrilato de metilo utilizado.

Exemplo 10:

No aparelho de recirculação foi previamente colocado um volume mínimo de 1,5 L de metanol com uma concentração de metacrilato de metilo de 2 g/L, e ao mesmo tempo iniciou-se a ozonização e o doseamento de 4 litros de uma solução de MMA de concentração de 150 g/L, de maneira que o teor de metacrilato de metilo (MMA) se manteve constante numa gama aproximada de 1 g/L \pm 1 g/L. No total foram ozonizados 603 g de metacrilato de metilo, o consumo de ozono perfez 283 (98% do valor teórico).

A hidrogenação foi efectuada de forma análoga ao exemplo 9. Na solução de hidrogenação foram encontrados 567,8 g de piruvato de metilo (92,8% do valor teórico).

Exemplo 11:

No aparelho de recirculação foi previamente colocado um volume mínimo de 1,5 L de metanol com uma concentração de metacrilato de metilo de 20 g/L, e ao mesmo tempo iniciou-se a ozonização e o doseamento de 8 litros de uma solução de MMA de concentração de 150 g/L, de maneira que o teor de metacrilato de metilo (MMA) se manteve constante numa gama aproximada de 20 g/L \pm 1 g/L. A solução de peróxidos obtida na ozonólise foi armazenada a -30 °C para o segundo passo da ozonólise. No segundo passo da ozonólise foram colocados previamente 1,5 L de solução de peróxidos do passo 1 e ozonizados até uma concentração de aproximadamente 1 g/L de metacrilato de metilo. Depois a solução de peróxidos do passo 1 foi de tal forma doseada durante o seguimento da ozonólise, que a concentração em metacrilato de metilo foi mantida constante a 1 g/L \pm 1 g. A solução de peróxidos foi retirada continuamente do aparelho de maneira a que o nível em solução no aparelho se manteve aproximadamente constante.

No total, foram ozonizados 1230 g de metacrilato de metilo, o consumo de ozono fez 562 (95% do valor teórico).

A hidrogenação foi efectuada de forma análoga ao exemplo 9. Na solução de hidrogenação foram encontrados 1148 g de piruvato de metilo (91,5% do valor teórico relativamente ao metacrilato de metilo utilizado).

Exemplo 12: (Exemplo de comparação D)

Foi ozonizado metacrilato de metilo como no exemplo 9, e hidrogenados continuamente, tendo contudo sido utilizado como catalisador esponja de platina, obtida através da hidrogenação de 3 g de PtO_2 . A hidrogenação decorreu como no exemplo 9 a pH 5. Foram obtidos, incluindo as soluções de lavagem, 4,6 litros de uma solução metanólica que continha 549 g de lactato de metilo. (88,1% do valor teórico, relativamente ao metacrilato de metilo e 95,7% relativamente ao ozono utilizado)

Exemplo 13:

4 Litros de uma solução de 600 g de metacrilato de metilo foram ozonizados de forma análoga ao exemplo 10 e hidrogenados como no exemplo 12. Na solução de hidrogenação foram encontrados 580 g de lactato de metilo (93% do valor teórico relativamente ao metacrilato de metilo utilizado).

Exemplo 14: (Exemplo de comparação E)

4 Litros de uma solução de 440 g de ciclo-octeno em metanol foram ozonizados como no exemplo 1. Imediatamente com o início da ozonólise revelou-se uma forte formação de neblina no gás de saída. A formação de neblina foi largamente independente da concentração de ozono, não ocorrendo contudo na utilização de oxigénio puro sem ozono. A ozonólise foi interrompida por razões de segurança e o aparelho esvaziado e limpo.

Exemplo 15:

Foram preparados 4 litros de uma solução de 440 g de ciclo-octeno (4 mole) em metanol. Foram previamente colocados, como foi descrito no exemplo 10, 1,5 L de metanol e doseados de uma só vez 30 mL de solução de ciclo-octeno, de maneira que foram obtidos aproximadamente 2 g/L de ciclo-octeno. Foi parado o doseamento e a ozonização iniciada com doseamento simultâneo de solução de ciclo-octeno. Foi doseado tanto ciclo-octeno, de maneira a que na solução de ozonólise fosse mantida uma concentração de ciclo-octeno de 2 g/L \pm 1 g/L. Não foi observada para esta concentração, a formação de neblina no gás de saída. O consumo de ozono fez 92 g (96 do valor teórico).

A solução de peróxidos foi continuamente hidrogenada como no exemplo 2. Foram obtidos, 5,2 litros de uma solução metanólica com 522 g de octanodial (92% do valor teórico em relação ao ciclo-octeno utilizado). A solução foi ajustada a pH 1 com ácido sulfúrico, deixada em repouso durante a noite à temperatura ambiente e ajustada a pH a 10 com NaOH. De seguida foi adicionado 1 litro de água sendo o metanol removido como um evaporador rotativo a uma temperatura de banho de água de 100 °C. A fase orgânica foi separada do resíduo de duas fases, a fase aquosa foi extraída 1 vez com 100 mL de MTBE, as fases orgânicas foram reunidas, secas com Na₂SO₄ e fraccionadas em vácuo. Foram obtidos 855 g de 1,1,8,8-tetrametoxioctano de Kp₃₀ = 147 - 149 °C (91% do valor teórico).

Exemplo 16:

4 Litros de uma solução de 417 g (4 mole) de vinilpiridina em metanol foram ozonizados de forma análoga ao exemplo 15, em que através de contínuo doseamento de solução de vinilpiridina na ozonólise, se manteve uma concentração de aproximadamente 2 g de vinilpiridina por litro. Para esta concentração o consumo de ozono foi ainda quantitativo. O consumo de ozono perfez 196 g (102% do valor teórico). A hidrogenação foi efectuada em lotes sem regulação do pH, a 20 °C, sobre 4 g de catalisador de 10% de Pd sobre carvão activado como foi descrito no exemplo 1. A solução de produto foi analisada por cromatografia de gás e o foi determinado o rendimento em piridinaldeído como 347 g (81% do valor teórico).

Exemplo 17:

8 Litros de uma solução de 834 g de vinilpiridina em metanol foram ozonizados num primeiro passo como no exemplo 11, de forma contínua a uma concentração de vinilpiridina de 20 g/L, num segundo passo a uma concentração de vinilpiridina de 2 g/L. A absorção de ozono perfez 380 g (98,9% do valor teórico). A solução de peróxidos obtida foi continuamente hidrogenada, sem controlo do pH, sobre 4 g de catalisador de 10% de Pd sobre carvão activado, no máximo a 20 °C. A solução de produto foi analisada por cromatografia de gás e foi determinado o rendimento em piridinaldeído com 720 g (84% do valor teórico).

Exemplo 18:

4 litros de uma solução de 417 g (4 mole) de vinilpiridina em metanol foram ozonizados de forma análoga ao exemplo 16 e hidrogenados em lotes com 4 g de catalisador de 10% de Pd sobre carvão activado a pelo menos 40 ± 2 °C sem adição de solução alcalina. O consumo de ozono perfez 196 g (102% do valor teórico). A solução ozonizada foi de tal maneira alimentada no aparelho de hidrogenação, que não foi ultrapassado um teor em peróxidos de 10 mmole. A concentração de piridinaldeído aqui formada perfez menos que 1%. A solução de produto hidrogenado foi adicionada lentamente à solução aquosa alcalina de sódio em excesso, tendo o metanol sido simultaneamente destilado. Neste passo o piridinaldeído obtido na hidrogenação foi desproporcionado para originar hidroximetilpiridina (HMP), e o formaldeído simultaneamente formado foi desproporcionado a formiato e metanol. A partir da mistura reaccional alcalina obtida o HMP foi extraído 10 vezes com MTBE, o MTBE foi destilado das fases orgânicas e o resíduo foi fraccionado a 80 mbar e 143 °C. Foram obtidos 332,1 g (76% do valor teórico) de HMP puro como líquido incolor.

Exemplo 19:

Foram preparados 12 litros de uma solução de 1250 g de vinilpiridina (12 mole) em metanol, e ozonizou-se uma solução de vinilpiridina 1 molar em metanol de forma análoga ao exemplo 3, em que através de adição doseada se manteve na ozonólise, uma concentração de 20 g de vinilpiridina por litro. No total foram alimentados 12 L de solução e assim 12 mole de vinilpiridina. O ozono introduzido foi absorvido quantitativamente. A solução de

peróxidos obtida foi armazenada a temperatura baixa de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, e utilizada para uma ozonólise ulterior contínua num teor de vinilpiridina de aproximadamente 2 g/L. O consumo total de ozono foi com 570 g ou 98,9% do valor teórico, um pouco mais pequeno que no exemplo 18. A solução de peróxidos obtida foi hidrogenada de forma análoga ao exemplo 17. Depois de processamento análogo ao exemplo 18, foram obtidos 1024 (78,1% do valor teórico) de hidroximetilpiridina.

Exemplo 20 (Exepriência de comparação F):

4 litros de uma solução de 220 g de ciclo-octeno em metanol foram ozonizados de forma análogo ao exemplo 1. Imediatamente com o início da ozonólise revelou-se uma forte formação de neblina. A formação de neblina foi largamente independente da concentração de ozono, não ocorrendo contudo na utilização de oxigénio puro sem ozono. A ozonólise foi interrompida, como no exemplo 14, por razões de segurança e o aparelho esvaziado e limpo.

Exemplo 21:

Foram preparados 4 litros de uma solução de 220 g de ciclo-octeno (4,07 mole) em metanol. A ozonização foi efectuada como descrito no exemplo 15, em que na solução de ozonólise foi mantida uma concentração máxima de 2 g de ciclo-octadieno. Para esta concentração não foi observada a formação de neblina no gás de saída. O consumo de ozono fez 190 g (97,3% do valor teórico).

A solução de peróxidos foi hidrogenada continuamente como no exemplo 15. Foram obtidos 5,2 litros de uma solução metanólica. O rendimento total foi determinado através de titulação de oxima e originou 330 g de dialdeído succínico (94,3% do valor teórico).

Caracterização: A solução foi adicionada com a quantidade molar de *orto*-formiato de trimetilo, ajustada com ácido sulfúrico a pH 1, deixada em repouso durante a noite à temperatura ambiente e ajustada a pH 10 com NaOH. De seguida foi adicionado 1 litro de água e o metanol removido com um evaporador rotativo a uma temperatura de banho de água de 100 °C. A fase orgânica foi separada do resíduo de duas fases, a fase aquosa foi extraída 3 vezes com 100 mL de MTBE, a fase orgânica foi reunida, seca com Na₂SO₄ e fraccionada em vácuo a 15 mbar.

Foram obtidos 486,5 g de 1,1,4,4-tetrametoxibutano de Kp15 = 86 - 88 °C (90,5% do valor teórico).

Exemplo 22 (Comparação G):

Numa experiência em pequena escala foi preparada uma solução de 1 molar de pineno em metanol e ozonizada. Imediatamente com o início da ozonólise revelou-se formação de neblina e a experiência foi interrompida. A solução de ozonização foi diluída até não ter sido observada mais nenhuma formação de neblina. A concentração aqui ajustada de pineno foi de 28 g/L (= 0,21 mole/L).

Exemplo 23:

4 litros de uma solução de 400 g de pineno em metanol foram ozonizados como no exemplo 15, com 130 g de ozono (92,3% do valor teórico), e foram hidrogenados continuamente a 30 °C e a pH 4,5. O teor de nopinona na solução de hidrogenação foi determinado por cromatografia de gás como sendo de 363 g (89,6% do valor teórico em relação ao pineno utilizado). A solução de hidrogenação foi adicionada com 1 L de água, ajustada a pH 5 com H_2SO_4 , sendo o metanol destilado através de uma coluna. A mistura de duas fases obtida continha pequena proporção de um sólido com um potencial exotérmico de aproximadamente 1200 J/g. A mistura foi depois destilada com vapor de água, até que o destilado fosse constituído só por uma fase, e o teor de nopinona no destilado descesse abaixo de 2 g/L. O destilado foi extraído 2 vezes com MTBE e as fases orgânicas reunidas foram fraccionadas. Foram obtidos 356 g (87,6% do valor teórico relativamente ao pineno utilizado) de nopinona pura.

Exemplo 24

4 litros de uma solução de 900 g de dibutirato de butenodiol-(1,4) (3,94 mole) foram ozonizados como no exemplo 15 com 191 g de ozono (101% do valor teórico), e hidrogenados continuamente a 30 °C e a pH 3,5. Na solução de hidrogenação foi determinado o teor em butiroxiacetaldeído de 933,8 g (91,0% do valor teórico).

Exemplo 25: (Exemplo de comparação H)

4 Litros de uma solução metanólica de 470 g de sulfoleno foram ozonizados como no exemplo 1 até um teor de sulfoleno < 2 g/L, e depois hidrogenados como no exemplo 2 com 2 g de catalisador de Adams a pH 3,5. O consumo de ozono fez 189 g, 99% do valor teórico.

Depois de separar o catalisador a titulação de oxima revelou um teor de 568 g de 3-tiaglutaraldeído-3,3-dióxido (95,1% do valor teórico).

Exemplo 26:

8 litros de uma solução metanólica de 940 g de sulfoleno foram ozonizados como no exemplo 15 até um teor de sulfoleno de < 2 g/L, e depois hidrogenados continuamente como no mesmo exemplo, com 2 g de catalisador de Adams a pH 3,5. O consumo de ozono fez 388 g (101,6% do valor teórico), sendo assim ligeiramente superior que no exemplo 25.

Depois de separar o catalisador a titulação de oxima revelou um teor de 1140 g de 3-tiaglutaraldeído-3,3-dióxido (94,8% do valor teórico).

Exemplo 27: (Exemplo de comparação I)

4 litros de uma solução de 300 g de 2,5-di-hidrofurano (4,28 mole) em metanol foram ozonizados como no exemplo 1 com 163 g de ozono (79% do valor teórico) e hidrogenados continuamente a 30

°C e pH 3,5. Uma parte do di-hidrofurano foi descarregada durante a ozonólise com a corrente de gás de saída.

Na solução de hidrogenação foi determinado o teor de 3-oxaglutaraldeído, através de titulação de oxima, como sendo de 321 g (73,5% do valor teórico).

Exemplo 28:

8 Litros de uma solução de 600 g de 2,5-di-hidrofurano (4,28 mole) em metanol foram ozonizados como no exemplo 2 com 398 g (96,9% do valor teórico) e hidrogenados continuamente a 30 °C e pH 3,5. O teor de di-hidrofurano no gás de saída foi inferior a 2% da quantidade introduzida.

Na solução de hidrogenação foi determinado o teor de 3-oxaglutaraldeído, através de titulação de oxima, como sendo de 833 g (95,3% do valor teórico).

Exemplo 29: Experiência de comparação em lotes de PDC no aparelho de recirculação

Ozonização:

Num aparelho de circulação contínua, consistindo numa coluna de absorção, recipiente de separação, bomba de recirculação e permutador de calor externo, são colocados previamente 4 kg de uma solução aquosa de 240 g de quinolina (6% em peso, correspondendo a 0,464 mole/kg) e 330 g de ácido sulfúrico concentrado. A temperatura é reduzida através de arrefecimento

por permutador de calor externo a 0 até +3 °C. A quantidade a recircular perfez aproximadamente 220 L/h.

A solução é colocada em contacto na coluna de absorção com 2500 NL/h de corrente de ozono/oxigénio com um teor de ozono de 96 g/Nm³, e reage com o ozono presente. O ozono não é absorvido de forma quantitativa. A concentração de ozono que não reagiu no gás de saída perfez 26 g/Nm³ no início do lote (correspondendo a 27% de ozono que não reagiu) e 61 g/Nm³ no final do lote (correspondendo a 63,5% de ozono que não reagiu). No recipiente de separação na base da coluna de absorção, separa-se a mistura numa fase líquida e numa fase gasosa.

Depois de terminada a ozonólise, o teor de quinolina perfez aproximadamente 0,7 g/L correspondendo a 1,1% da quantidade de partida.

A quantidade de ozono absorvida foi determinada e perfez no total de aproximadamente 194 g, correspondendo a 111% do valor teórico.

Oxidação:

A solução obtida na ozonólise é misturada a 2 até 5 °C com 210 g de H₂O₂ a 30% arrefecido a +5 °C. Através do calor da reacção, a temperatura aumenta lentamente e é mantida através de arrefecimento abaixo de 20 °C. Durante a reacção o PDC começa logo a cristalizar. A reacção termina depois de 8 horas.

O valor do pH é ajustado a 1,5 e a mistura reaccional é arrefecida a 0 °C.

O PDC precipitado é filtrado através de um filtro de sucção, lavado com metanol e seco em vácuo a 40 °C até peso constante. O rendimento em PDC cristalizado perfaz 217 g, correspondendo a 71% do valor teórico, encontrando-se presente nas água mãe mais 30 g.

A água mãe é evaporada em vácuo até um terço do seu volume. Depois de arrefecimento a 0 °C, por filtração e secagem são obtidos mais 24 g de PDC (8% do valor teórico). O rendimento em PDC isolado é assim de 241 g (79% do valor teórico) calculado com base em quinolina. Rendimento total foi de 247 g (81%).

Exemplo 30: PDC contínuo em duas colunas de borbulhamento com divisão de ozono

Ozoniza-se em duas colunas de borbulhamento (de 2000 mm de comprimento e 100 mm de diâmetro (volume total de 15,7 litros)). O aparelho foi equipado com uma bomba de doseamento para o doseamento da solução de quinolina na primeira coluna de borbulhamento e uma segunda bomba de doseamento para dosear a solução já ozonizada da primeira coluna de borbulhamento na segunda coluna de borbulhamento. Cada coluna de borbulhamento foi provida com um dispositivo para doseamento de ozono fresco.

Preparação: Ambas as colunas de borbulhamento foram cheias, cada uma com 12 kg de uma solução aquosa de ácido sulfúrico de quinolina (concentração como no exemplo 29). Depois introduziu-se ozono na primeira coluna de borbulhamento até um teor de quinolina de 15 g/L, na segunda coluna de borbulhamento até um teor de quinolina de 1 g/L. A quantidade de gás perfaz em cada

caso de 10 Nm³/h, a pressão de 5,3 bar abs. e o teor de ozono de 110 g/Nm³.

Operação em contínuo: Na segunda coluna de borbulhamento (com a menor concentração de quinolina) foram introduzidos 3,5 Nm³/h de gás de ozono, na primeira coluna de borbulhamento 10 Nm³/h de gás de ozono. A concentração de quinolina foi mantida através de doseamento da solução reaccional da primeira para a segunda coluna de borbulhamento entre 0,8 e 1 g/L, a solução reaccional retirada da primeira coluna foi substituída pelo mesmo volume de solução fresca de quinolina, ao retirar uma quantidade correspondente de solução acabada de ozonizar da segunda coluna de borbulhamento, o volume de líquido aí foi igualmente mantido constante. Depois de algumas horas estabelece-se na primeira coluna de borbulhamento uma concentração uniforme de 12 g de quinolina /L. Na primeira coluna de borbulhamento reagiram 97% do ozono utilizado, na segunda coluna de borbulhamento 95% do ozono utilizado. Não foi observada qualquer precipitação de PDC. As relações de concentração de quinolina nas colunas de borbulhamento corresponderam de forma razoavelmente exacta às relações das quantidades de ozono colocadas a reagir.

O consumo de ozono foi medido e per fez aproximadamente de 107% do valor teórico, calculado com base em quinolina. O consumo de ozono foi assim apenas um pouco superior que o consumo no procedimento em descontínuo (lotes) sob pressão.

Da operação em contínuo foram retirados no início e no fim, de cada vez, 1 kg de amostra, esta amostra foi oxidada com H₂O₂ como no exemplo 3 e processada.

O rendimento de PDC isolado perfez no início da experiência em contínuo 58,8 g/kg de amostra (77%) e 6,1 g/kg de amostra (8%), correspondendo a uma quantidade total isolada de 85%, no final 58,4 g/kg de amostra (76,5%) e 6 g/kg de amostra (7,8%), correspondendo a um rendimento total isolado de 84,3%.

Exemplo 31: Experiência de comparação: PDC em contínuo no aparelho de recirculação

Um aparelho de recirculação como no exemplo 29 foi operado em contínuo:

Ozonizou-se em lote 4 kg de uma solução aquosa de ácido sulfúrico de quinolina (composição: 6% em peso de quinolina, 9,1% em peso de ácido sulfúrico, sendo o restante água como no exemplo 29), com 2500 NL O_2/O_3 com 100 g de O_3 / Nm^3 , até que o teor de quinolina descesse até 0,9 g/L. Depois continuou-se a ozonizar com a mesma quantidade de gás e concentração de ozono e a concentração de quinolina é mantida através de adição doseada de solução de quinolinaacidificada com ácido entre 0,7 g/L e 0,9 g/L. O gás de saída continha no início do procedimento em contínuo 63 g de O_3/Nm^3 , no final da experiência 59 g de O_3/Nm^3 . O consumo de ozono foi medido e perfez 230% do valor teórico, calculado com base em quinolina, o que sugere reacções secundárias massivas e outras reacções dos produtos de clivagem. Finalmente o PDC começou a precipitar da solução, provocando o entopimento da coluna de absorção.

Da operação em contínuo foram retirados, em cada caso, no início e no final antes da precipitação de PDC, 1 kg de amostra e estas amostras oxidadas com H_2O_2 como no exemplo 29.

O rendimento de PDC isolado per fez no início 51,3 g/kg de amostra e 5,3 g/kg de amostra, correspondendo a um rendimento total isolado de 74%, no final 47,2 g/kg de amostra e 5,1 g/kg de amostra, correspondendo a um rendimento total isolado de 68,5%.

Lisboa, 17 de Janeiro de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo através de ozonização de compostos orgânicos carbonados insaturados, que apresentam na molécula uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas cliváveis através de ozono, e processamento subsequente dos produtos da ozonização, caracterizado por os compostos orgânicos carbonados insaturados, que apresentam uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas na molécula cliváveis através de ozono
 - a) serem convertidos num solvente orgânico ou numa solução aquosa em 1 até 2 passos de forma contínua, num dispositivo consistindo em dois aparelhos de absorção, dispositivos para dissipar o calor reaccional e dispositivos para a separação da fase gasosa e líquida, com fluxo em contracorrente de educto, com ozono em quantidades estequiométricas ou em excesso, e
 - b) os peróxidos daqui resultantes, dependendo dos parâmetros reaccionais do passo a) serem convertidos através de hidrogenação contínua ou descontínua ou através de oxidação ou aquecimento nos compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo correspondentes,

em que no passo a)

o educto é alimentado no primeiro aparelho de absorção numa concentração de partida dependente do educto utilizado e das condições de reacção, a corrente de O_2 que conduz o ozono é introduzida no segundo aparelho de absorção com uma concentração de ozono dependente da reactividade do educto, de forma que no 1º aparelho de absorção o educto utilizado é colocado em contacto com o ozono, que depois de fluir do 2º aparelho de absorção é alimentada no 1º aparelho de absorção, em que no 1º aparelho de absorção ocorre um excesso de ozono, de seguida a mistura reaccional, depois da reacção do ozono alimentado no 1º aparelho de absorção com o educto correspondentemente introduzido, abandona o 1º aparelho de absorção, é separada numa fase gasosa e numa fase líquida, em que a fase líquida, que contém o educto que ainda não foi convertido, solvente e o produto da ozonólise correspondente é alimentada no 2º aparelho de absorção no qual é introduzida corrente de O_2 conduzindo ozono, com a concentração de partida desejada em ozono, em que neste aparelho ocorre um excesso de ozono, sendo que após terminar a conversão da mistura reaccional, depois de abandonar a 2ª coluna de absorção, é separada mais uma vez numa fase gasosa e numa fase líquida, em que a fase líquida, que agora já contém o produto da ozonólise correspondente no solvente utilizado, sendo depois conduzida ao passo b) do procedimento, e a pequena porção percentual de ozono contida na fase gasosa é, eventualmente, introduzida no 1º aparelho de absorção, para outra conversão de educto de novo alimentado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a quantidade de ozono ser seleccionada de tal maneira em função do educto utilizado, que para substâncias reactivas

corresponde a um consumo de ozono quase estequiométrico até aproximadamente 107% da quantidade estequiométrica e para substâncias menos reactivas a um consumo de ozono de aproximadamente 107 até 140%, de um modo preferido, 120% da quantidade estequiométrica relativamente ao educto.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a concentração de partida do educto se encontrar, em função do educto utilizado e das condições reaccionais, entre 1 e 3 mole/L, em relação às ligações duplas.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, de um modo preferido, serem utilizados eductos que reajam mais depressa em comparação com o solvente ou os produtos formados de ozonólise.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a corrente de educto ser introduzida no 1º aparelho de absorção e a corrente de O₂ conduzindo o ozono ser logo introduzido no 1º aparelho de absorção, em que uma parte da corrente é desviada para o 2º aparelho e é introduzida neste, de forma a ser efectuada uma divisão de ozono, em que de novo existe um défice de ozono no 1º aparelho de absorção,

em que depois de terminada a conversão no 1º aparelho de absorção, a mistura reaccional é separada numa fase gasosa e numa fase líquida,

sendo a fase líquida que contém principalmente o produto correspondente da ozonólise no solvente utilizado e o resto de educto ainda não convertido, introduzida no 2º aparelho

de absorção, onde é colocada em contacto com a corrente de ozono desviada, pelo que ocorre no 2º aparelho de absorção um excesso de ozono,

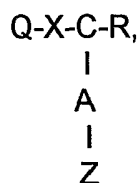
em que depois de terminada a conversão da mistura reaccional se separa de novo uma fase gasosa e numa fase líquida

e a fase líquida que agora só contém o produto correspondente da ozonólise no solvente utilizado, é conduzida à fase de processamento (passo b).

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a divisão da corrente de O_2 que conduz o ozono ser efectuada numa relação do 1º aparelho de absorção para o 2º aparelho de absorção de 50:50 até 90:10, em que a corrente de O_2 alimentada no aparelho de absorção 1 e 2 contém 4-10% de ozono.
7. Processo de acordo com a reivindicação 5 e 6, caracterizado por a concentração de educto depois de abandonar o 1º aparelho de absorção ser dependente da relação de divisão da corrente de ozono e perfazer para uma divisão de 90:10, de um modo preferido, 0,1 mole/L até 0,5 mole/L e para uma divisão de 50:50, de um modo preferido de 0,9 mole/L até 2 mole/L.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1-7, caracterizado por serem utilizados como aparelhos de absorção aparelhos que permitam executar uma permuta gás-líquido.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por serem utilizados como aparelhos de absorção, colunas de absorção, colunas de borbulhamento, reactores de agitação, caldeiras de agitação, misturadores ou reactores de circulação.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1-9 caracterizado por para a ozonólise em sistema aquoso serem utilizados colunas de borbulhamento como aparelhos de absorção.
11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por na ozonólise em sistema aquoso serem utilizadas colunas de borbulhamento como aparelhos de absorção e ser efectuado uma divisão de ozono de acordo com a reivindicação 6.
12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os peróxidos obtidos no passo a) serem convertidos no passo b) através de hidrogenação contínua ou descontínua nos correspondentes compostos monocarbonilo, ou biscarbonilo ou hidroxilo, em que a solução obtida do passo da ozonólise de produto da ozonólise contendo os peróxidos e um corrente de hidrogénio serem introduzidos num aparelho de hidrogenação que assegura uma transferência de massa suficiente de hidrogénio para a fase líquida, em que são colocados inicialmente um solvente e um catalisador de hidrogenação, eventualmente sob adição doseada simultânea de um aditivo básico para regular o valor de pH, em que o volume da solução do reactor é mantida constante através de descarga de nível controlado através da unidade de filtração, em que o teor de peróxidos da solução descarregada é continuamente controlada sendo inferior a 0,01 mole/L.

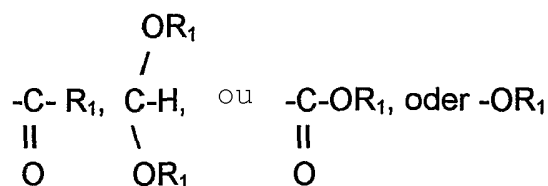
13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por, como aparelhos de hidrogenação, serem utilizadas caldeiras de agitação, reactores de circulação, colunas de borbulhamento agitadas ou não agitadas ou reactores de leito fixo.
14. Processo de acordo com a reivindicação 1-13, caracterizado por serem preparados compostos monocarbonilo ou biscarbonilo ou hidroxilo da fórmula geral I



em que

Z significa OH ou O e A, para Z igual a OH, representa uma ligação simples e para Z igual a O representa uma ligação dupla

Q designa hidrogénio ou os resíduos

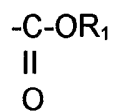


em que R₁ significa H ou uma parte éster que deriva de álcoois quirais ou não quirais, primários, secundários ou terciários,

X significa um resíduo alifático alquilo ou alcileno mono ou divalente, linear ou ramificado com 1 até 50 átomos de

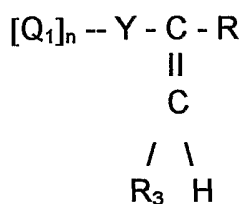
carbono, em que este resíduo alquilo ou alcileno pode estar substituído por um ou vários grupos, que são inertes sob as condições reaccionais; um resíduo alifático alquilo ou alcileno linear ou ramificado, eventualmente substituído, com 2 até 50 átomos de carbono, em que um ou vários dos grupos $-\text{CH}_2-$ do resíduo alquilo ou alcileno estão substituídos através de um átomo de oxigénio, um átomo de azoto, um átomo de enxofre ou um grupo $-\text{SO}_2-$; um resíduo da fórmula $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_p$, em que m pode ser um número inteiro de 1 até 4 e p um número inteiro de 1 até 6; um resíduo fenilo ou fenileno, em que este resíduo fenilo ou fenileno podem estar substituídos através de um ou vários grupos, que são inertes sob as condições reaccionais; um resíduo alquilarileno ou alcenilarileno mono ou divalentes com 7 até 50 átomos de carbono, em que estes resíduos podem estar substituídos através de um ou vários grupos, que são inertes sob as condições reaccionais; um heterociclo eventualmente substituído com um ou dois heteroátomos no anel ou uma ligação simples entre dois átomos de carbono vizinhos, e

R designa hidrogénio, um resíduo alquilo de C_1 até C_{20} , $-\text{OR}_1$ ou o resíduo



ou X e R em conjunto formam um resíduo monocíclico ou bicíclico com 4 até 20 átomos de carbono, que pode estar substituído uma ou várias vezes por grupos inertes sob as condições reaccionais.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1-14, caracterizado por, como compostos orgânicos carbonados insaturados que apresentam uma ou várias ligações duplas olefínicas ou aromáticas na molécula cliváveis através de ozono serem utilizados
- compostos da fórmula geral II



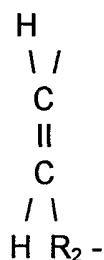
em que n é 0 ou 1, Q₁ designa hidrogénio ou os resíduos



em que R₁ está como definido na fórmula I,

R₂ e R₃, independentemente um do outro, representam hidrogénio, um resíduo alquilo C₁ até C₄, um resíduo fenilo ou piridilo não substituído ou substituído através de grupos inertes sob as condições reaccionais ou representam um resíduo -COOR₁, ou significam um resíduo da fórmula (CH₂)_m-O-CO-(CH₂)_p, em que m pode ser um número inteiro de 1 até 4 e p um número inteiro de 1 até 6,

ou, caso n seja 1 e Q₁ represente o resíduo



R_2 e R_3 significam em conjunto uma ligação simples entre dois átomos de carbono vizinhos, ou um grupo alcileno com 2 até 4 átomos de carbono, caso Y seja um resíduo o-fenileno ou um resíduo alcileno com 2 até 4 átomos de carbono e R signifique um átomo de hidrogénio, de contrário Y tem o mesmo significado que X na fórmula I, caso n signifique 1, ou caso n seja 0, significa hidrogénio ou em conjunto com R_3 ou com R_3 e a ligação dupla $\text{C}=\text{C}$, significa um resíduo alifático, aralifático, aromático ou heteroaromático eventualmente substituído, com 1 até 50 átomos de carbono, que pode ser interrompido através de oxigénio, azoto ou enxofre, ou Y com R_3 e a ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ significa um resíduo monocíclico ou bicíclico com 4 até 20 átomos de carbono eventualmente substituído, que pode conter um ou 2 heteroátomos do grupo S, N ou O, ou Y e R em conjunto formam um resíduo monocíclico ou bicíclico com 4 até 20 átomos de carbono que pode estar substituído uma ou várias vezes através de grupos inertes sob as condições reaccionais,

e R está definido como na fórmula I.

Lisboa, 17 de Janeiro de 2007