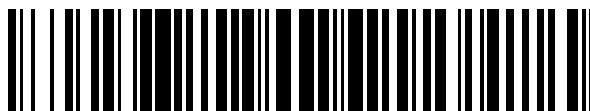


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 776**

51 Int. Cl.:
C07C 51/36 (2006.01)
C07C 51/353 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 55/21 (2006.01)
C07C 57/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09753744 .3**
96 Fecha de presentación: **16.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2294046**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

54 Título: **Procedimiento para la preparación del ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico o respectivamente del ácido 1,12-dodecano-dicarboxílico mediante una metátesis cruzada que abre el anillo (ROCM) de cicloocteno con ácido acrílico**

30 Prioridad:
30.05.2008 DE 102008002092

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2012

73 Titular/es:
**Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Straße 1- 11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**HANNEN, Peter;
ROOS, Martin y
HÄGER, Harald**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 776 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación del ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico o respectivamente del ácido 1,12-dodecano-dicarboxílico mediante una metátesis cruzada que abre el anillo (ROCM) de cicloocteno con ácido acrílico

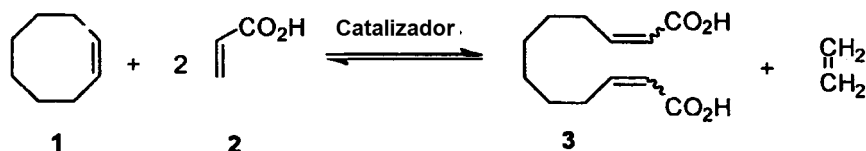
Los ácidos alquil-dicarboxílicos constituyen unos importantes compuestos para la preparación de materiales sintéticos tales como poliésteres y poliamidas. Han de mencionarse especialmente en este contexto los materiales sintéticos de alto rendimiento sobre la base de poliamidas, tal como ellos se utilizan p.ej. para la producción de conducciones para combustibles. Uno de estos de ácidos dicarboxílicos es el ácido 1,12-dodecano-dicarboxílico (DDS). Como procedimientos realizados a gran escala técnica para la preparación del DDS han de mencionarse sobre todo:

- La disociación del ciclododecanol con ácido nítrico concentrado; Invista y Degussa
- El acoplamiento por oxidación y la apertura de la ciclohexanona con H₂O₂; Ube
- Un procedimiento de biotecnología: en el que el *n*-dodecano es oxidado en un extremo para dar el DDS; Cathay Biotechnology y otros.

Estos procedimientos consumen intensamente energía y producen grandes cantidades de desechos, que deben de ser evacuados a vertederos de un modo costoso. Además, con frecuencia, la selectividad no es grande. Así, p.ej. en el caso de la disociación por oxidación del ciclododecanol con ácido nítrico constituye un problema la formación de "ácidos de rotura" de cadena más corta mediante descomposición por oxidación.

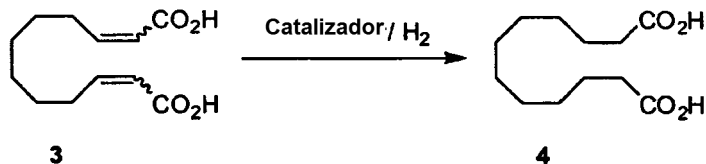
La cita de SAITO; R. NEGATA; K. YUBA; T. MATSUURA: "Synthesis of Synthetic alpha,omega-Dicarboxylic Acids and Unsaturated Carboxylic Acids from Silyl Enol Ethers" [síntesis de ácidos dicarboxílicos alfa,omega sintéticos y ácidos carboxílicos insaturados a partir de silil enol éteres] TETRAHEDRON LETTERS, tomo 24, nº 41, 1983, páginas 4439-4442, XP002529873, divulga un procedimiento para la preparación del ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico, partiendo de la ciclohexenona pasando por un éter de silileno.

Un nuevo enfoque para la preparación de ácidos dicarboxílicos lo constituye la metátesis. Por medio de una combinación de una metátesis que abre el anillo (ROM "acrónimo de Ring-öffnender-Metathese) con una metátesis cruzada (CM) se pueden preparar ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β alifáticos en una sola etapa. mediante utilización de apropiados pre-catalizadores a partir de cicloalquenos y del ácido acrílico. Si se hace reaccionar como educto (producto de partida) el cicloocteno (**1**) con el ácido acrílico (**2**) entonces se obtiene el ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico (**3**) (**Esquema 1**). La combinación de ambas etapas de reacción se designa también como metátesis ROCM-(acrónimo de ring opening/cross-metathesis apertura de anillo / metátesis cruzada) o ROX.



Esquema 1: Reacción del COE con el ácido acrílico para dar el compuesto 3.

El ácido dicarboxílico insaturado en α,β obtenido se puede hidrogenar en una segunda etapa, obteniéndose el deseado ácido 1,12-dodecano-dicarboxílico (**4**) (**Esquema 2**).



Esquema 2: Hidrogenación del ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico para dar el DDS.

No obstante, se puede concebir también el hecho de emplear el ácido dicarboxílico insaturado como un monómero para la preparación de poliamidas o poliésteres insaturadas/os. Los polímeros así obtenidos se podrían reticular a continuación de esto, lo cual es interesante para muchos usos.

En el caso de reacciones de metátesis se trata de unas reacciones en equilibrio con una correspondiente distribución de los productos. La reacción arriba descrita puede seguir diferentes vías de reacción. Así, el

cicloalqueno puede reaccionar en el sentido de una metátesis que abre el anillo - polimerización para formar una poliolefina. Por lo demás, se puede llegar a la formación de diferentes oligómeros telequéricos. Estas reacciones secundarias repercuten de una manera negativa sobre el rendimiento del deseado producto y además de ello dificultan una elaboración de la mezcla de reacción. Mediante la formación de etileno, que puede ser retirado como un gas desde la fase líquida, se llega al desplazamiento del equilibrio en favor del producto. Este efecto, sin embargo, no es suficiente para reprimir totalmente ciertas reacciones secundarias tales como la polimerización.

Estado de la técnica

En el actual estado de la técnica

(Morgan, John, P., Morrill, Christie; Grubbs, Robert, H.; Choi, Tae-Lim documento de solicitud de patente internacional WO 02/079127 A1.

Choi, T.-L.; Lee, C. W.; Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 10417-10418.

Randl, S.; Connon, S. J.; Blechert, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2001, 1796-1797)

se trabaja en soluciones diluidas ($c \sim 0,2$ M) con el fin de desplazar la reacción en dirección a los productos de bajo peso molecular. Para la elaboración de la mezcla de reacción y la separación del catalizador pasa a emplearse predominantemente la cromatografía en columna con gel de sílice. Por lo demás, como disolvente se emplea predominantemente el diclorometano, que ha de considerarse como problemático en lo que respecta a una reacción realizada a gran escala técnica. El trabajo en una gran dilución, el consumo de grandes cantidades de disolventes al realizar el tratamiento y el empleo de disolventes perjudiciales para la salud se oponen al concepto de un procedimiento duradero, que debería estar situado en favor de una reacción a escala técnica.

Por fin, se encontró, de un modo sorprendente, que mediante un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones es posible desplazar el equilibrio totalmente en dirección al producto deseado, sin trabajar en una gran dilución. Además, mediante el procedimiento descrito se hace posible un reciclamiento efectivo del catalizador. Esto se consigue por el recurso de que, al contrario que en la práctica actual, se trabaja en el caso de altas concentraciones del sustrato, de 1 mol/l de cicloocteno, hasta unas reacciones en sustancia. En el transcurso de la reacción, al sobrepasarse el producto de solubilidad, precipita el ácido dicarboxílico insaturado en α,β y por consiguiente es retirado del equilibrio (en la fase homogénea). Junto con el desplazamiento del equilibrio en dirección al deseado producto por medio de la formación de etileno gaseoso, hay que añadir aquí un segundo efecto positivo.

Otro desafío lo constituyen la separación y eventualmente el reciclamiento del catalizador. Con frecuencia, el catalizador tiene que ser separado de una manera costosa mediante una cromatografía en columna, lo cual hace que una reacción a escala técnica no sea rentable.

Por el hecho de que, en el caso del procedimiento que aquí se describe, el producto resulta como un material sólido, éste se puede separar por filtración y purificar con facilidad, y el catalizador disuelto en el material filtrado se puede reciclar.

La reacción descrita se lleva a cabo a unas temperaturas de 10 a 100 °C, de manera preferida a 20 hasta 80 °C y de manera especialmente preferida a 20 hasta 60 °C.

La reacción descrita se puede llevar a cabo en sustancia así como también mediando utilización de un disolvente. Como disolventes son apropiados unos hidrocarburos tanto acíclicos así como también cíclicos. Se adecuan especialmente unos hidrocarburos halogenados aromáticos y se adecuan muy especialmente unos compuestos aromáticos con grupos alquilo.

En el caso de una realización en solución, se prefieren unas concentraciones de > 1 M de cicloocteno. Se prefieren especialmente unas concentraciones de 1 a 2 M y se prefieren muy especialmente unas concentraciones de 2 a 4 M de cicloocteno, referidas al disolvente.

En el caso del procedimiento descrito, el catalizador, referido a la cantidad de cicloocteno, se puede emplear en unas proporciones de 5 a 0,0001 % en moles. Se prefieren unas proporciones de 2 a 0,001 % en moles y se prefieren especialmente unas proporciones de 1 a 0,5 % en moles del catalizador referidas a la cantidad de sustancia de cicloocteno empleado.

Con el fin de obtener el ácido dicarboxílico insaturado en α,β en una calidad para polímeros, se aconseja la purificación por medio de una cristalización, una destilación o una combinación de ambas.

Como catalizadores son apropiados unos compuestos complejos de rutenio - carbenos, que como particularidades características llevan un ligando de carbeno heterocíclico con N. Ejemplos de catalizadores preferidos se encuentran en la **Figura 1**. Son especialmente preferidos en este caso los catalizadores del tipo 7 con un grupo atractor de electrones **R'** situado junto al ligando de bencilideno.

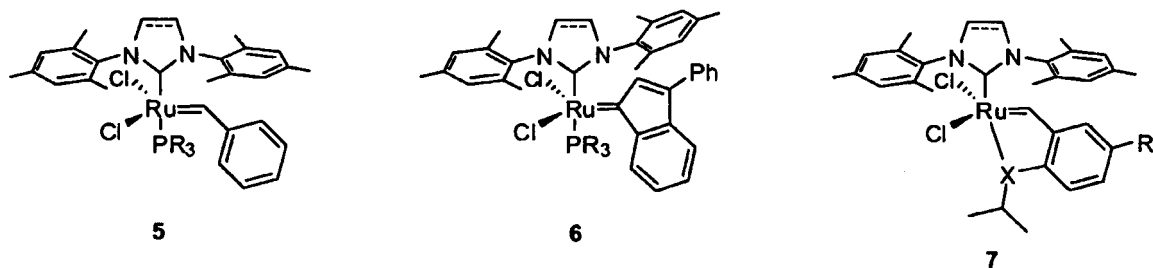


Figura 1: Ejemplos de los catalizadores de rutenio que pasan a emplearse.

Ejemplos:

- 5 1. El dicloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-4,5-dihidro-imidazol-2-iliden[2-(i-propoxi)-5-(N,N-dimetilamino-sulfonil)-fenil]metilen-rutenio(II) (0,333 g, 0,45 mmol) se dispone previamente bajo argón en ácido acrílico (13,09 g, 0,182 mol) dentro de un matraz de tres bocas provisto de un refrigerante de reflujo, y se calienta a 60 °C. El cicloocteno (10 g, 0,091 mol) es añadido gota a gota durante un período de tiempo de 20 minutos. Después de 1,5 horas, la mezcla de reacción se deja enfriar a la temperatura ambiente y se reúne con tolueno (200 ml). Se calienta brevemente hasta ebullición y a continuación se enfría lentamente mediando agitación. El material sólido que precipita en este caso es separado por filtración y lavado con tolueno frío (3x 10 ml). El producto es obtenido, después de haber secado en vacío, como un material sólido de color blanco (10,2 g, 50 %). De acuerdo con el análisis por RMN (resonancia magnética nuclear) el producto tiene una pureza de > 99 %.
- 10 2. Una mezcla de cicloocteno (10 g, 0,091 mol) y de ácido acrílico (13,09 g, 0,182 mol) en tolueno (20 ml) se calentó a 60 °C. De una solución del dicloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-4,5-dihidro-imidazol-2-iliden[2-(i-propoxi)-5-(N,N-dimetilamino-sulfonil)fenil]metilen-rutenio(II) (0,667 g, 0,00091 mol) en tolueno (25 ml) se añaden en primer lugar 10 ml y los restantes 15 ml se añaden gota a gota a lo largo de un período de tiempo de una hora. Después de haberse completado la adición, se agita durante una hora a una temperatura dada y luego se enfría. El material sólido precipitado es separado por filtración y lavado con tolueno frío (3x 5 ml). El producto es obtenido, después de haber secado en vacío, como un material sólido de color blanco (10,2 g, 50 %). De acuerdo con el análisis por RMN, el producto tiene una pureza de > 99 %.
- 15
- 20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación del ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico, caracterizado porque, se hacen reaccionar el cicloocteno y el ácido acrílico con un catalizador de rutenio a través de una reacción de metátesis con altas concentraciones del sustrato de 1 mol/l de cicloocteno hasta unas reacciones en sustancia, con lo que precipita el ácido dicarboxílico resultante en este caso.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, el ácido dodeca-2,10-dieno-1,12-dicarboxílico insaturado obtenido se hidrogena en una segunda etapa para dar el ácido 1,12-dodecano-dicarboxílico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, en el caso de la realización de la reacción en solución, el cicloocteno se presenta en unas concentraciones de 2 a 4 mol/l.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, como catalizadores se emplean unos compuestos complejos de rutenio - carbenos, que llevan un ligando heterocíclico con N.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los catalizadores de rutenio se emplean en unas proporciones de 5 a 0,0001 % en moles referidas a la cantidad de sustancia de cicloocteno.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los catalizadores de rutenio se emplean en unas proporciones de 2 a 0,001 % en moles referidas a la cantidad de sustancia de cicloocteno.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los catalizadores de rutenio se emplean en unas proporciones de 1 a 0,5 % en moles referidas a la cantidad de sustancia de cicloocteno.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, como disolventes se emplean unos hidrocarburos tanto acíclicos como también cíclicos.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, como disolventes se emplean unos hidrocarburos halogenados aromáticos.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los catalizadores de rutenio disueltos en el material filtrado se reciclan.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el ácido dicarboxílico insaturado obtenido se purifica por medio de una cristalización, una destilación o una combinación de ambas.