

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 868**

51 Int. Cl.:
C07C 231/02 (2006.01)
C07C 233/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07818755 .6**
96 Fecha de presentación: **05.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2079679**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos**

30 Prioridad:
09.10.2006 DE 102006047620

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**KRULL, MATTHIAS;
MORSCHHÄUSER, ROMAN;
LERCH, ALEXANDER;
RITTER, HELMUT y
SCHMITZ, SARAH**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 389 868 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 de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos

5 Amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos son una clase de compuestos muy interesante tanto farmacológica como también técnicamente. Por ejemplo, amidas de ácidos alquilbenzoicos con alquilaminas secundarias encuentran aplicación en calidad de agentes repelentes de insectos (repelente).

10 Para la preparación de amidas de ácidos carboxílicos aromáticos se desarrollaron diferentes métodos. Hasta ahora se ha estado destinado en tal caso a procedimientos de preparación costosos y complejos con el fin de obtener un rendimiento comercialmente interesante. Los procedimientos de preparación conocidos requieren derivados de ácidos carboxílicos altamente reactivos tales como, por ejemplo, anhídridos de ácido, haluros de ácido tales como, por ejemplo, cloruros de ácido, ésteres o bien una activación in situ mediante el empleo de reactivos de acoplamiento tales como, por ejemplo, N,N'-diciclohexilcarbodiimida o catalizadores muy especiales y, con ello, 15 costosos. En estos procedimientos de preparación se forman, en parte, grandes cantidades de productos secundarios indeseados tales como alcoholes, ácidos y sales que deben ser separados del producto y eliminados. Sin embargo, también los restos de estos productos coadyuvantes y secundarios que permanecen en los productos pueden determinar, en parte, efectos muy indeseados. Así, por ejemplo, iones haluro, al igual que también ácidos, conducen a una corrosión. Reactivos de acoplamiento así como los productos secundarios formados por ellos son, 20 en parte, venenosos, sensibilizantes o carcinógenos.

Con el fin de aumentar la eficacia de síntesis y reducir la cantidad de los productos secundarios a eliminar, se buscan nuevos métodos con el fin de preparar amidas terciarias directamente a partir de ácido alquilfenilcarboxílico y amina secundaria sin el empleo de reactivos de acoplamiento. La condensación térmica directa de ácidos 25 alquilfenilcarboxílicos y aminas secundarias requiere, según procedimientos discontinuos clásicos, sin embargo, tiempos de reacción muy largos de hasta varios días, a temperaturas de, a menudo, más de 300°C, y no conduce a resultados satisfactorios, dado que diferentes reacciones secundarias disminuyen el rendimiento. A ellas pertenecen, por ejemplo, una descarboxilación del ácido carboxílico, una oxidación del grupo amino durante el prolongado calentamiento y, en particular, una degradación térmicamente inducida del grupo amino secundario. La 30 cantidad de los productos secundarios formados requiere, además, complejas etapas de tratamiento.

M.S. Nery et al., Synthesis 2003 (2), 272-276 describe la transformación de ácidos carboxílicos en amidas en presencia de pentacloruro de niobio.

35 Una nueva estrategia para la síntesis de amidas es la reacción, sustentada por microondas, de ácidos carboxílicos y aminas para formar amidas. Así, Gelens et al., Tetrahedron Letters 2005, 46(21), 3751-3754, dan a conocer las síntesis de una pluralidad de amidas que se llevaron a cabo bajo irradiación mediante microondas. Las reacciones de ácidos carboxílicos con sustituyentes sustractores de electrones tales como, por ejemplo, el radical arilo (ácido benzoico) requieren en tal caso temperaturas de reacción muy elevadas de 250 a 300°C y, a pesar de ello, 40 conducen sólo a grados de conversión moderados. Particularmente problemáticas son las reacciones de ácido benzoico con dialquilaminas que conducen a amidas terciarias. Así, la reacción de ácido benzoico con di-(n-propil)amina a 250°C conduce sólo a 10% de diamida; mediante el aumento de la temperatura de reacción puede elevarse hasta el 50%. La correspondiente reacción con dibencilamina conduce a 250°C a un rendimiento en dibencilamida de sólo 25%; un aumento adicional de la temperatura hasta 300°C conduce principalmente a la 45 descarboxilación del ácido benzoico empleado y no a la amida terciaria. Grados de conversión de este tipo son demasiado bajos para los procesos técnicos. En tal caso, la descarboxilación es particularmente desventajosa bajo aspectos comerciales al igual que ecológicos, dado que los hidrocarburos aromáticos formados en tal caso no pueden ser reciclados al proceso, sino que deben ser eliminados.

50 Misión de la presente invención era encontrar un procedimiento para la preparación de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos, en el que ácido alquilfenilcarboxílico y amina secundaria se pudieran hacer reaccionar directamente y en rendimientos elevados, es decir, hasta rendimientos cuantitativos, para formar la amida terciaria. Además, en tal caso no resultan o bien sólo resultan cantidades secundarias de productos secundarios tales como 55 amidas secundarias y/o ácidos carboxílicos descarboxilados.

Sorprendentemente, se encontró que amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos se pueden preparar mediante reacción directa de aminas secundarias con ácidos alquilfenilcarboxílicos mediante irradiación con microondas en elevados rendimientos y con una elevada pureza. Sorprendentemente, en el caso de la sustitución del sistema aromático con al menos un grupo alquilo no se manifiesta prácticamente descarboxilación alguna del

ácido arilcarboxílico. Además, sólo tiene lugar una escasa eliminación en el grupo amino, y los productos de reacción son casi incoloros.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos, en el que al menos una amina secundaria se hace reaccionar con al menos un ácido alquilfenilcarboxílico para formar una sal de amonio, y esta sal de amonio se hace reaccionar seguidamente, bajo irradiación con microondas, adicionalmente para formar la amida terciaria.

Por amidas terciarias se entienden amidas cuyo átomo de nitrógeno de la amida porta dos radicales hidrocarburo.

Por ácidos alquilfenilcarboxílicos se entienden aquellos ácidos que contienen al menos un grupo carboxilo y al menos un radical alquilo unido directamente a un sistema aromático con $(4n + 2)$ electrones π , en donde n es un número natural y es, preferiblemente, 1, 2, 3, 4 ó 5. Ejemplos de sistemas aromáticos de este tipo son benceno, naftalina y fenantreno. El sistema aromático puede portar, junto a un grupo carboxilo y alquilo, uno o varios tales como, por ejemplo, uno, dos, tres o más sustituyentes adicionales iguales o diferentes. Sustituyentes adicionales adecuados son, por ejemplo, radicales alquilo halogenados, grupos hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, halógeno, ciano, nitrilo, nitro y/o ácido sulfónico. Éstos pueden estar unidos en cualquier posición arbitraria del sistema aromático.

De manera particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica para la amidación de ácidos carboxílicos aromáticos que comprenden un sistema aromático con $(4n + 2)$ electrones π que porta un grupo carboxilo y un radical alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, y en donde n representa un número entero de 1 a 4.

El procedimiento es particularmente ventajoso en la amidación de ácidos alquilbenzoicos que portan al menos un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C y, en particular, 1 a 12 átomos de C tales como, por ejemplo, 1 a 4 átomos de C. El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la amidación de ácido o-tolílico, ácido m-tolílico, ácido p-tolílico, ácido o-etilbenzoico, ácido m-etilbenzoico, ácido p-etilbenzoico, ácido o-propilbenzoico, ácido m-propilbenzoico, ácido p-propilbenzoico y ácido 3,4-dimetilbenzoico.

Aminas secundarias adecuadas de acuerdo con la invención poseen al menos un grupo amino que porta dos radicales hidrocarbonados así como un protón para la formación del enlace amida.

Aminas preferidas corresponden a la fórmula



en donde R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, representan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{30}$.

Preferiblemente, R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ y, en especial, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados. Los radicales R^1 y R^2 pueden estar sustituidos por heteroátomos tales como, por ejemplo, O y/o S, y/o pueden portar sustituyentes con contenido en este tipo de heteroátomos. Preferiblemente, sin embargo, no contienen más de 1 heteroátomo por cada 2 átomos de C. Así, en otra forma de realización preferida, R^1 y/o R^2 representan, independientemente uno de otro, radicales polioxialquilenos de la fórmula



en donde

B representa un radical alquilenos $\text{C}_2\text{-C}_4$ lineal o ramificado, en particular representa un grupo de la fórmula $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ y/o $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$,

m representa un número 1 a 100, preferiblemente 2 a 20, y

R^3 representa hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C, un radical cicloalquilo con 5 a 12 átomos en el anillo, un radical arilo con 6 a 12 átomos en el anillo, un radical aralquilo con 7 a 30 átomos de C, un radical heteroarilo con 5 a 12 átomos en el anillo o un radical hetero-aralquilo con 6 a 12 átomos de C.

Radicales aralifáticos particularmente adecuados como R^1 y/o R^2 comprenden sistemas de anillos con al menos 5 miembros en el anillo que están unidos al nitrógeno a través de un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Pueden contener heteroátomos tales como S, O y N. Los radicales aromáticos al igual que también los aralifáticos pueden portar otros sustituyentes tales como, por ejemplo, radicales alquilo, átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos

nitro, ciano, nitrilo, hidroxilo y/o hidroxialquilo.

Particularmente preferidos como R¹ y/o R² son radicales alquilo inferiores tales como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o terc.-butilo. En particular, R¹ y R² representan al mismo tiempo etilo.

Ejemplos de aminas adecuadas son dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, metiletilamina, dioctilamina, didecilamina, ditetradecilamina, dihexadecilamina, dioctadecilamina, así como sus mezclas.

El procedimiento es particularmente adecuado para la preparación de N,N-dietil-m-toluamida.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden hacer reaccionar entre sí ácido alquilfenilcarboxílico y amina en relaciones arbitrarias. Particularmente adecuadas son relaciones molares entre ácido alquilfenilcarboxílico y amina secundaria de 10 : 1 a 1 : 100, preferiblemente de 2 : 1 a 1 : 2, en especial de 1,0 : 1,2 a 1,2 : 1,0 y, en particular, equimolar.

En muchos casos se ha manifestado ventajoso trabajar con un exceso de amina secundaria, es decir, relaciones molares de amina a ácido alquilfenilcarboxílico de al menos 1,01 : 1,00, en particular entre 1,05 : 1,00 y 100 : 1 tales como, por ejemplo, entre 1,1 : 1,0 y 10 : 1. En tal caso, el ácido se hace reaccionar de forma prácticamente cuantitativa para formar la amida terciaria. Este procedimiento es particularmente ventajoso si la amida secundaria empleada es ligeramente volátil. Ligeramente volátil significa en este caso que la amina posee un punto de ebullición a la presión normal de preferiblemente por debajo de 200°C y, en particular, por debajo de 150°C tal como, por ejemplo, por debajo de 100°C y, por consiguiente, se puede separar de la amida por destilación.

La preparación de las amidas tiene lugar mediante reacción del ácido alquilfenilcarboxílico y de la amina secundaria para la formar la sal de amonio y subsiguiente irradiación de la sal con microondas. En tal caso, la sal de amonio se genera preferiblemente in situ y no se aísla. Preferiblemente, el aumento de temperatura condicionado por la irradiación con microondas se limita como máximo a 330°C mediante la regulación de la intensidad de los microondas y/o refrigeración del recipiente de reacción. Se ha acreditado particularmente llevar a cabo la reacción a temperaturas entre 200 y 300°C tales como, por ejemplo, a temperaturas entre 220 y 270°C.

La duración de la irradiación con microondas depende de diversos factores tales como el volumen de la reacción, la geometría del recinto de reacción y del grado de conversión deseado. Habitualmente, la irradiación con microondas se realiza a lo largo de un espacio de tiempo de menos de 30 minutos, preferiblemente entre 0,01 segundos y 15 minutos, de manera particularmente preferida entre 0,1 segundos y 10 minutos y, en particular, entre un segundo y 5 minutos, tal como, por ejemplo, entre 5 segundos y 2 minutos. La intensidad (potencia) de la radiación de microondas se ajusta en tal caso de manera que el material de la reacción alcance la temperatura de reacción pretendida en el tiempo más corto posible. En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se ha acreditado calentar la sal de amonio ya antes del comienzo de la irradiación con microondas, para lo cual se puede aprovechar, entre otros, el calor de la reacción que se libera durante la formación de la sal de amonio. En tal caso, se ha acreditado particularmente un calentamiento de la sal de amonio hasta temperaturas entre 40 y 200°C, pero preferiblemente hasta temperaturas por debajo del punto de ebullición del sistema. Para el subsiguiente mantenimiento de la temperatura, el material de la reacción puede continuar irradiándose con una potencia reducida y/o pulsada. Para la conservación de la temperatura máxima con una irradiación con microondas simultánea lo mayor posible se ha acreditado refrigerar el material de la reacción, por ejemplo mediante una envolvente refrigerante, tubos de refrigeración que se encuentran en el recinto de reacción mediante refrigeración intermitente entre diversas zonas de irradiación y/o mediante refrigeración a ebullición a través de intercambiadores de calor externos. En una forma de realización preferida, el producto de la reacción se enfría directamente después de finalizada la irradiación con microondas lo más rápidamente posible a temperaturas por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C y, en especial, por debajo de 50°C.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a presiones entre 0,1 y 200 bar y, en especial, entre 1 bar (presión atmosférica) y 50 bar. Se ha acreditado particularmente trabajar en recipientes cerrados en los que se trabaja por encima del punto de ebullición de los precursores o bien productos, del disolvente eventualmente presente y/o por encima del agua de reacción formada durante la reacción. Habitualmente, la presión que se ajusta en virtud del calentamiento de la tanda de reacción es suficiente para llevar a cabo con éxito el procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo, también se puede trabajar bajo presión elevada y/o bajo la aplicación de un perfil de presión. En una variante preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se trabaja bajo la presión atmosférica tal como se ajusta, por ejemplo, en el recipiente abierto.

Para evitar reacciones secundarias y para preparar productos lo más puros posibles se ha acreditado llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de un gas protector inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, argón o helio.

- 5 En una forma de realización preferida para la aceleración o bien la compleción de la reacción se trabaja en presencia de catalizadores deshidratantes. Preferiblemente, en tal caso se trabaja en presencia de un catalizador inorgánico, metaloorgánico u orgánico, de carácter ácido, o mezclas a base de varios de estos catalizadores.

10 En calidad de catalizadores inorgánicos de carácter ácido en el sentido de la presente invención se han de mencionar, por ejemplo, ácido bórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice de carácter ácido, hidróxido de aluminio de carácter ácido y cloruro de zinc. Se ha acreditado particularmente el empleo de ácido bórico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico o bien cloruro de zinc.

15 Además, de manera particularmente preferida, se emplean compuestos de aluminio de la fórmula general $Al(OR^5)_3$ y, en particular, titanatos de la fórmula general $Ti(OR^5)_4$ en calidad de catalizadores inorgánicos de carácter ácido. Los radicales R^5 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y se pueden elegir, independientemente uno de otro, de radicales alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-
20 etilhexilo, n-nonilo o n-decilo, radicales cicloalquilo C_3-C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Se prefieren los radicales R^5 en $Al(OR^5)_3$ o bien $Ti(OR^5)_4$ en cada caso iguales y elegidos de isopropilo, butilo y 2-etilhexilo.

25 Catalizadores metaloorgánicos de carácter ácido preferidos se eligen, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño $(R^5)_2SnO$, en donde R^5 está definido como arriba. Un representante particularmente preferido de catalizadores metaloorgánicos de carácter ácido es óxido de di-n-butilestaño, el cual se puede adquirir en el comercio en forma del denominado oxo-estaño o como la marca Fascat®.

30 Catalizadores orgánicos de carácter ácido preferidos son compuestos orgánicos de carácter ácido con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Ácidos sulfónicos particularmente preferidos contienen al menos un grupo ácido sulfónico y al menos un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 40 átomos de C y, preferiblemente, 3 a 24 átomos de C. Se prefieren particularmente ácidos sulfónicos aromáticos, en especial ácidos monosulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales alquilo C_1-C_{28} y, en particular, aquellos con radicales alquilo C_3-C_{22} . Ejemplos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 2-mesitilenosulfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, ácido isopropilbencenosulfónico, ácido 4-butilbencenosulfónico, ácido 4-octilbencenosulfónico; ácido dodecilbencenosulfónico, ácido didodecilbencenosulfónico, ácido naftalinsulfónico. También pueden emplearse intercambiadores de iones de
40 carácter ácido en calidad de catalizadores orgánicos de carácter ácido, por ejemplo, resinas de poli(estireno) con contenido en grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con aproximadamente 2% en moles de divinilbenceno.

45 Particularmente preferidos para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son ácido bórico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico y ácidos poliestirenosulfónicos. Particularmente preferidos son titanatos de la fórmula general $Ti(OR^5)_4$ y, en especial, tetrabutilato de titanio y tetraisopropilato de titanio.

50 Si se desean emplear catalizadores inorgánicos, metaloorgánicos u orgánicos de carácter ácido, entonces se emplean, de acuerdo con la invención, 0,01 a 10,0% en peso, preferiblemente 0,05 a 5,0% en peso tal como, por ejemplo, 0,1 a 2,0% en peso de catalizador, referido a la masa de precursores empleados. En una forma de realización particularmente preferida, se trabaja sin catalizador.

55 En otra forma de realización preferida, la irradiación con microondas se lleva a cabo en presencia de catalizadores sólidos de carácter ácido. En tal caso, el catalizador sólido se suspende en la sal de amonio eventualmente mezclada con disolvente o, en particular en el caso de procedimientos continuos, la sal de amonio eventualmente mezclada con disolvente se conduce sobre un catalizador de lecho fijo y se expone a la radiación con microondas. Catalizadores sólidos adecuados son, por ejemplo, zeolitas, gel de sílice y montmorillonita, o también ácidos poliestirenosulfónicos (parcialmente) reticulados, que pueden ser eventualmente impregnados con sales de metales catalíticamente activas. Intercambiadores de iones de carácter ácido adecuados a base de ácidos poliestirenosulfónicos reticulados, que pueden emplearse en calidad de catalizadores en fase sólida se pueden

adquirir, por ejemplo, de la razón social Rohm & Haas bajo la denominación de marca Amberlyst®.

Se ha acreditado trabajar en presencia de disolventes, con el fin de reducir, por ejemplo, la viscosidad del medio de reacción, fluidizar la mezcla de reacción, en la medida en que sea heterogénea, y/o mejorar la evacuación de calor, por ejemplo mediante enfriamiento a ebullición. Para ello, en principio pueden emplearse todos los disolventes que sean inertes bajo las condiciones de reacción aplicadas y no reaccionen con los precursores o bien los productos formados. Un factor importante en la elección de disolventes adecuados es su polaridad, la cual determina, por una parte, las propiedades de disolución y, por otra, la magnitud de la interacción con la radiación de microondas. Un factor particularmente importante en la elección de disolventes adecuados es su pérdida dieléctrica ϵ'' . La pérdida dieléctrica ϵ'' describe la proporción de radiación con microondas que es transformada en calor durante la interacción de una sustancia con radiación de microondas. El valor mencionado en último lugar se ha manifestado como un criterio particularmente importante para la idoneidad de un disolvente para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Se ha acreditado particularmente trabajar en disolventes que muestren una absorción de microondas lo menor posible y, por consiguiente, proporcionen sólo una pequeña aportación al calentamiento del sistema de reacción. Disolventes preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención poseen una pérdida dieléctrica ϵ'' , medida a temperatura ambiente y 2450 MHz, menor que 10 y, preferiblemente, menor que 1, tal como, por ejemplo, menor que 0,5. Una perspectiva sobre la pérdida dieléctrica de diferentes disolventes se encuentra, por ejemplo, en "Microwave Synthesis" de B. L. Hayes, CEM Publishing 2002. Para el procedimiento de acuerdo con la invención se adecuan en particular disolventes con valores ϵ'' por debajo de 10 tales como N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida o acetona y, en particular, disolventes con valores ϵ'' por debajo de 1. Ejemplos de disolventes particularmente preferidos con valores ϵ'' por debajo de 1 son hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, hexano, ciclohexano, decano, pentadecano, decalina, así como mezclas de hidrocarburos comerciales tales como fracciones de la gasolina, queroseno, disolvente nafta, @Shellsol AB, @Solvesso 150, @Solvesso 200, @Exxsol, @Isopar y tipos de @Shellsol. Mezclas de disolvente que presentan valores de ϵ'' preferiblemente por debajo de 10 y, en especial, por debajo de 1, son preferidos de igual manera para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. En principio, el procedimiento de acuerdo con la invención también es posible en disolventes con valores ϵ'' de 10 y superiores, pero esto requiere tomar medidas especiales para mantener la temperatura máxima y, a menudo, conduce a rendimientos reducidos. En la medida en que se trabaje en presencia de disolventes, su proporción en la mezcla de reacción se encuentra preferiblemente entre 2 y 95% en peso, en especial entre 5 y 90% en peso y, en particular, entre 10 y 75% en peso tal como, por ejemplo, entre 30 y 60% en peso. De manera particularmente preferida, la reacción se lleva a cabo exenta de disolventes.

La irradiación con microondas se lleva a cabo habitualmente en aparatos que poseen un recinto de reacción a base de un material amplísimamente transparente para microondas en el que la radiación con microondas generada en un generador de microondas es acoplado a través de sistemas de antena adecuados. Generadores de microondas tales como, por ejemplo, el magnetrón y el klistrón son conocidos por el experto en la materia.

Como microondas se designan rayos electromagnéticos con una longitud de onda entre aproximadamente 1 cm y 1 m y frecuencias entre aproximadamente 300 MHz y 30 GHz. Este intervalo de frecuencias es adecuado, en principio, para el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferiblemente, para el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza radiación de microondas con las frecuencias de 915 MHz, 2,45 GHz, 5,9 GHz o 27,12 GHz admitidas para aplicaciones industriales, científicas y médicas. Se puede trabajar tanto en el monomodo como también en el cuasi monomodo, al igual que también en el multimodo. En el caso del monomodo se establecen los requisitos de geometría y tamaño del sistema de aparatos y del recinto de reacción, se genera en tal caso por parte de un árbol vertical, en particular en su máximo, una muy elevada densidad de energía. Por el contrario, en el multimodo se irradia de manera ampliamente homogénea todo el recinto de reacción, lo cual posibilita, por ejemplo, mayores volúmenes de reacción.

La potencia de microondas a irradiar en el recipiente de reacción para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención depende, en particular, de la geometría del recinto de reacción y, con ello, del volumen de reacción, así como de la duración de la irradiación necesaria. Habitualmente, se encuentra entre 100 W y varios 100 kW y, en particular, entre 200 W y 100 kW tal como, por ejemplo, entre 500 W y 70 kW. Puede aplicarse en uno o varios lugares del reactor. Puede generarse a través de uno o varios generadores de microondas.

La reacción puede llevarse a cabo de forma discontinua en el procedimiento en tandas o, preferiblemente, de forma continua, por ejemplo en un tubo de flujo. Además, puede llevarse a cabo en procesos semi-discontinuos tales como, por ejemplo, reactores con agitador o reactores en cascada accionados de forma continua. En una forma de realización preferida, la reacción se lleva a cabo en un recipiente cerrado, conduciendo el condensado que se forma

así como, eventualmente, precursores, y en la medida en que estén presentes, disolventes, a una acumulación de presión. Después de finalizada la reacción, la sobrepresión puede utilizarse, mediante el alivio de presión, para la volatilización y separación del agua de reacción y, eventualmente, disolventes así como precursores en exceso y/o enfriamiento del producto de reacción. En otra forma de realización, el agua de reacción formada es separada después del enfriamiento y/o alivio de presión mediante procedimientos habituales tales como, por ejemplo, separación de fases, destilación y/o absorción. El procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar asimismo con éxito en un recipiente abierto bajo enfriamiento por evaporación y/o purga del agua de reacción.

En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un reactor de microondas discontinuo. En tal caso, la irradiación con microondas se efectúa en un recipiente agitado. Preferiblemente, para la evacuación de calor en exceso se encuentran en el recipiente de reacción elementos de refrigeración tales como, por ejemplo, dedos fríos o serpentines refrigerantes o refrigeradores de reflujo embrudados al recipiente de reacción para el enfriamiento por evaporación del medio de reacción. Para la irradiación de volúmenes de reacción mayores, el microondas se hace funcionar en este caso preferiblemente en el multimodo. La forma de realización discontinua del procedimiento de acuerdo con la invención permite, mediante variación de la potencia de las microondas, tasas de caldeo rápidas al igual que también lentas y, en particular, mantener la temperatura a lo largo de espacios de tiempo prolongados tales como, por ejemplo, varias horas. Los reaccionantes y, eventualmente, disolventes y otros coadyuvantes pueden disponerse antes del comienzo de la irradiación con microondas en el recipiente de reacción. En tal caso, tienen preferiblemente temperaturas por debajo de 100°C tales como, por ejemplo, entre 10 y 50°C. En una forma de realización preferida, los reaccionantes o partes de los mismos son aportados al recipiente de reacción sólo durante la irradiación con microondas. En otra forma de realización preferida, el reactor de microondas discontinuo es hecho funcionar bajo la aportación continua de precursores y expulsión simultánea del material de reacción en forma de un reactor semicontinuo o en cascada.

En una forma de realización particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en un reactor de microondas continuo. Para ello, la mezcla de reacción se conduce a través de un tubo de reacción estanco a la presión, inerte frente a los reaccionantes, amplísimamente transparente para microondas e incorporado en un horno microondas. Este tubo de reacción tiene preferiblemente un diámetro de 1 milímetro hasta aprox. 50 cm, en especial entre 2 mm y 35 cm tal como, por ejemplo, entre 5 mm y 15 cm. Por tubos de reacción se entienden en este caso recipientes, cuya relación de longitud a diámetro es mayor que 5, preferiblemente entre 10 y 100.000, de manera particularmente preferida entre 20 y 10.000 tal como, por ejemplo, entre 30 y 1.000. En una forma de realización especial, el tubo de reacción está realizado en forma de un tubo de doble envoltente, a través de cuyo recinto interno y externo puede ser conducida la mezcla de reacción sucesivamente en contracorriente con el fin de aumentar, por ejemplo, el control de la temperatura y la eficacia de energía del procedimiento. En tal caso, como longitud del tubo de reacción se ha de entender el tramo recorrido en conjunto por la mezcla de reacción. El tubo de reacción está rodeado por toda su longitud por al menos uno, pero preferiblemente por varios tales como, por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho o más radiadores de microondas. La irradiación con microondas tiene lugar preferiblemente a través de la envoltente del tubo. En otra forma de realización preferida, la irradiación con microondas tiene lugar por medio de al menos una antena a través de los extremos de los tubos. El tubo de reacción está provisto habitualmente en la entrada de una bomba dosificadora así como un manómetro, y en la salida, con una válvula presostato y un intercambiador de calor. Preferiblemente, los precursores amina y ácido alquilfenilcarboxílico, diluidos ambos independientemente uno de otro, eventualmente con disolvente, se mezclan sólo poco antes de la entrada en el tubo de reacción. De manera adicionalmente preferida, los precursores son aportados al procedimiento de acuerdo con la invención en forma líquida con temperaturas por debajo de 100°C tal como, por ejemplo, entre 10°C y 50°C. Para ello, pueden emplearse precursores de mayor punto de fusión, por ejemplo en estado fundido o mezclados con disolventes.

Mediante la variación de la sección transversal del tubo, longitud de la zona de irradiación (por ello se entiende la porción del tubo de reacción en la que el material de reacción está expuesto a la radiación con microondas), la velocidad de flujo, geometría del radiador de microondas, potencia de microondas irradiadas así como la temperatura alcanzada con ello, las condiciones de la reacción se ajustan de manera que la temperatura de reacción máxima se alcance lo más rápidamente posible y el tiempo de permanencia a la temperatura máxima sea tan breve que se manifiesten las menores reacciones secundarias o consecutivas posibles. Preferiblemente, el reactor de microondas continuo se hace funcionar en el monomodo o cuasi-monomodo. El tiempo de permanencia en el tubo de reacción se encuentra en este caso, en general, por debajo de 30 minutos, preferiblemente entre 0,01 segundos y 15 minutos, preferiblemente entre 0,1 segundos y 5 minutos tal como, por ejemplo, entre un segundo y 3 minutos. El material de reacción puede recorrer varias veces el reactor para completar la reacción, eventualmente después de una refrigeración intermedia. Se ha acreditado particularmente que el producto de reacción sea enfriado inmediatamente después de abandonar el tubo de reacción, p. ej. mediante refrigeración de la envoltente o

alivio de presión.

5 En tal caso, era particularmente sorprendente que, a pesar del sólo muy corto tiempo de permanencia de la sal de amonio en el campo de las microondas en el tubo de circulación recorrido tuviera lugar una aminación tan amplia sin formación de cantidades dignas de mención de productos secundarios. En el caso de una correspondiente reacción de estas sales de amonio en un tubo de reacción bajo calentamiento térmico de la envolvente se requieren temperaturas de la pared extremadamente elevadas para conseguir temperaturas de reacción adecuadas que conducan a la formación de especies coloreadas, pero prácticamente a ninguna formación de amida.

10 Para completar la reacción se ha acreditado en muchos casos secar el producto bruto obtenido del agua de reacción y exponerlo de nuevo a la irradiación con microondas. En otra forma de realización preferida, se ha acreditado devolver al procedimiento de acuerdo con la invención los precursores que no han reaccionado después de la separación del producto de reacción, lo cual conduce a una reacción prácticamente cuantitativa de los precursores empleados y, en particular, del ácido alquilfenilcarboxílico.

15 Habitualmente, amidas terciarias preparadas a través de la vía de acuerdo con la invención resultan con una pureza suficiente para el uso ulterior. Sin embargo, para requisitos especiales pueden ser purificadas adicionalmente según procedimientos de purificación habituales tales como destilación, recristalización, filtración o bien procedimientos cromatográficos.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención permite una preparación muy rápida y económica de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos con altos rendimientos y con una elevada pureza. En tal caso, no resultan cantidades esenciales de productos secundarios. Los productos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención son, además, casi incoloros, es decir, poseen índices de color de yodo inferiores a 5 y, a menudo, inferiores a 2 tal como, por ejemplo, entre 0,1 y 1,5. Por el contrario, productos preparados mediante condensación térmica en el autoclave tienen habitualmente índices de color de yodo por encima de 30 o bien, a menudo, incluso ya no son medibles. Por lo tanto, para productos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención no se requieren habitualmente etapas de tratamiento o de tratamiento posterior. Particularmente sorprendente fue la observación de que ácidos alquilfenilcarboxílicos, bajo las condiciones del procedimiento de acuerdo con la invención, no mostraran descarboxilación notoria alguna. Reacciones rápidas y selectivas de este tipo no se pueden conseguir según métodos clásicos, y tampoco eran de esperar solamente mediante el calentamiento a elevadas temperaturas. Las amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos preparadas de acuerdo con la invención se adecuan, en particular, como repelentes de insectos. Dado que las amidas terciarias preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención no contienen, condicionado por el procedimiento, restos de reactivos de acoplamiento o bien sus metabolitos, también pueden ser empleadas sin problemas en sectores toxicológicamente sensibles tales como, por ejemplo, preparados cosméticos y farmacéuticos.

Ejemplos

40 Las reacciones bajo irradiación con microondas tuvieron lugar en un reactor de microondas de modo sencillo del tipo "Discover" de la razón social CEM a una frecuencia de 2,45 GHz. La refrigeración de los recipientes de reacción tuvo lugar mediante aire comprimido. La medición de la temperatura, en virtud de las condiciones de presión en los recipientes de reacción, tuvo que tener lugar a través de un sensor de IR en el fondo de la cubeta. Mediante ensayos comparativos con una óptica de fibras de vidrio sumergida en la mezcla de reacción se comprobó que la temperatura en el medio de reacción en el intervalo de temperaturas relevante en este caso se encuentra aproximadamente a 50 hasta 80°C por encima de la temperatura medida con el sensor de IR en el fondo de la cubeta.

50 Las reacciones llevadas a cabo de forma discontinua tuvieron lugar en cubetas de vidrio cerradas y estancas a la presión con un volumen de 8 ml bajo agitación magnética. Las reacciones llevadas a cabo de forma continua tuvieron lugar en cubetas de vidrio estancas a la presión, cilíndricas y configuradas como tubos de doble envolvente (aprox. 10 x 1,5 cm; volumen de reacción aprox. 15 ml) con tubo de entrada situado en el interior y que termina por encima del fondo de la cubeta y extracción de producto en el extremo superior de la cubeta. La presión que se constituye durante la reacción se limita a través de una válvula presostato a como máximo 20 bar y se alivia de presión en un colector de carga previa. La sal de amonio se bombeó a la cubeta a través del tubo de introducción y el tiempo de permanencia en la zona de irradiación se ajustó a aproximadamente 1 minuto mediante modificación de la potencia de la bomba.

La analítica de los productos tuvo lugar por medio de espectroscopía de ¹H-RMN a 500 MHz en piridina-d₅ o bien

mediante CG/EM. El límite de detección de hidrocarburos aromáticos se encontraba en tal caso en aprox. 1%. Las determinaciones de agua se realizaron mediante titulación según Karl-Fischer.

Ejemplo 1: Preparación de N,N-dietil-m-toluamida

1 g de dietilamina se combinó bajo enfriamiento lentamente con una cantidad equimolar (1,9 g) de ácido m-tolílico y se mezclaron. Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se expuso en una cubeta cerrada durante 5 minutos y bajo potencia de refrigeración máxima, a una irradiación con microondas de 150 W. Se alcanzó una temperatura de 160°C, medida por medio de un sensor de IR; la presión aumentó hasta aproximadamente 14 bar. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió en el espacio de 2 minutos hasta 30°C.

El producto bruto obtenido contenía como componentes principales 66% de N,N-dietil-m-toluamida, 2% de N-etil-m-toluamida, 6% de agua así como precursores que no habían reaccionado. Después del secado de la tanda de reacción a través de un tamiz molecular, irradiación renovada durante un minuto con microondas de 150 W y secado a través de tamiz molecular se alcanzó una conversión del 92% del ácido m-tolílico en N,N-dietil-m-toluamida. No pudo detectarse tolueno alguno como producto de disociación térmica. El índice de color de yodo se encontraba en 3.

Ejemplo 2: Preparación de N,N-dietil-m-toluamida bajo catálisis mediante ácido bórico/ácido p-toluenosulfónico

0,53 g de dietilamina se combinaron bajo enfriamiento lentamente con una cantidad equimolar (1,0 g) de ácido m-tolílico y se mezclaron. Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se combinó con 15,6 mg de ácido bórico y 15 mg de ácido p-toluenosulfónico y se expuso en una cubeta cerrada durante 5 minutos y bajo potencia de refrigeración máxima, a una irradiación de microondas de 75 W. Se alcanzó una temperatura de 200°C, medida por medio de un sensor de IR; la presión aumentó hasta 20 bar. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió en el espacio de 2 minutos hasta 30°C.

El producto bruto obtenido contenía como componentes principales 75% de N,N-dietil-m-toluamida y 8% de N-etil-m-toluamida y precursores que no habían reaccionado, así como 6,5% de agua. No pudo detectarse tolueno alguno como producto de disociación térmico. El índice de color de yodo se encontraba en 4.

Ejemplo 3: Preparación de N,N-dietil-m-toluamida bajo catálisis mediante tetrabutolato de titanio

2 g de dietilamina se combinaron bajo enfriamiento lentamente con 1 g de ácido m-tolílico y se mezclaron. Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se combinó con 30 mg de tetrabutolato de titanio y se expuso en una cubeta cerrada durante 2 minutos y bajo potencia de refrigeración máxima, a una irradiación con microondas de 150 W. Se alcanzó una temperatura de 200°C, medida por medio de un sensor de IR; la presión aumentó hasta 20 bar. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió en el espacio de 2 minutos hasta 30°C.

En el producto bruto obtenido había reaccionado 81% del ácido tolílico para dar N,N-dietil-m-toluamida y, además, 9% de para dar N-etil-toluamida. Después de retirar el agua de reacción y de irradiación renovada, así como subsiguiente separación por destilación de agua y dietilamina en exceso, se obtuvo una N,N-dietil-m-toluamida al 90%. No pudo detectarse tolueno alguno como producto de disociación térmico. El índice de color de yodo del producto obtenido se encontraba en 4.

Ejemplo 4: Preparación de N,N-dihexil-m-toluamida con dihexilamina en exceso

2,5 g de dihexilamina se combinaron bajo enfriamiento y agitación lentamente con 1 g de ácido m-tolílico. Después de remitir la tonalidad térmica, la disolución de la sal de amonio, así obtenida, se expuso en una cubeta cerrada durante 7 minutos y bajo potencia de refrigeración máxima, a una irradiación con microondas de 100 W. Se alcanzó una temperatura de 190°C, medida por medio de un sensor de IR, a una presión de 16 bar. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió en el espacio de 2 minutos hasta 30°C.

En el producto bruto, así obtenido, el 50% del ácido tolílico había reaccionado para formar N,N-dihexil-m-toluamida. Después de secado sobre tamiz molecular, se irradió de nuevo durante 5 minutos con microondas. Después de la separación por destilación de dihexilamina en exceso y del agua de reacción, se obtuvieron 77% de N,N-dihexil-m-toluamida (referido al ácido m-tolílico empleado). No pudo detectarse tolueno alguno como producto de disociación térmico. El índice de color de yodo del producto obtenido se encontraba en 3.

Ejemplo 5: Preparación continua de N,N-dietil-m-toluamida

5 Bajo enfriamiento y agitación se mezclaron 100 g de dietilamina lentamente con 136 g de ácido m-tolílico. Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se bombeó continuamente por encima de la entrada del fondo a través de la cubeta de vidrio montada en la cavidad del microondas. El rendimiento de la bomba se ajustó en tal caso de manera que el tiempo de permanencia en la cubeta y, con ello, en la zona de irradiación, ascendiera a aproximadamente 10 segundos. Se trabajó bajo una potencia de refrigeración máxima con una potencia del microondas de 300 W, alcanzándose una temperatura de 150°C medida mediante sensor de IR. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió a través de un corto refrigerador de Liebzig hasta 30°C.

15 El producto bruto contenía un rendimiento de 56% de N,N-dietil-m-toluamida, referida al ácido m-tolílico empleado. Después de separar el agua de reacción, de recorrer renovadamente el proceso anterior y de separar por destilación dietilamina en exceso y agua de reacción, se obtuvo una conversión del 79% de N,N-dietil-m-toluamida referida al ácido m-tolílico empleado. No pudo detectarse tolueno alguno como producto de separación térmico. El índice de color de yodo del producto obtenido se encontraba en 1.

Ejemplo 6: Preparación continua de N,N-dietil-m-toluamida

20 Bajo enfriamiento y agitación se mezclaron 73 g de dietilamina (1 mol) lentamente con 136 g de ácido m-tolílico (1 mol). Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se bombeó continuamente por encima de la entrada del fondo a través de la cubeta de vidrio montada en la cavidad del microondas. El rendimiento de la bomba se ajustó en tal caso de manera que el tiempo de permanencia en la cubeta y, con ello, en la zona de irradiación, ascendiera a aproximadamente 100 segundos. Se trabajó bajo una potencia de refrigeración máxima con una potencia del microondas de 500 W, alcanzándose una temperatura de 200°C medida mediante sensor de IR. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió a través de un corto refrigerador de Liebzig.

30 El producto bruto contenía un rendimiento de 75% de N,N-dietil-m-toluamida, referida al ácido m-tolílico empleado. No pudo detectarse tolueno alguno como producto de disociación térmico. Después de separar el agua de reacción y de recorrer renovadamente el proceso anterior, se obtuvo una conversión del 88% de N,N-dietil-m-toluamida referida al ácido m-tolílico empleado. El índice de color de yodo del producto obtenido se encontraba en 1.

Ejemplo 7: Preparación de N,N-dietil-benzamida (Comparación 1)

35 2 g de dietilamina se combinaron bajo enfriamiento lentamente con 1 g de ácido benzoico y se mezclaron. Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se expuso en una cubeta cerrada durante 5 minutos y bajo potencia de refrigeración máxima, a una irradiación con microondas de 200 W. Se alcanzó una temperatura de 230°C, medida por medio de un sensor de IR; la presión aumentó hasta 20 bar. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió en el espacio de 2 minutos hasta 30°C.

45 En el producto bruto, 42% del ácido benzoico empleado había reaccionado para formar N,N-dietil-benzamida y otro 15% para formar N-etil-benzamida. Además, en el producto bruto se encontraba 11% de benceno que procedía de la descarboxilación térmica del ácido benzoico empleado.

Ejemplo 8: Reacción térmica continua de ácido m-tolílico y dietilamina (Comparación 2)

50 Bajo enfriamiento y agitación se mezclaron 73 g de dietilamina (1 mol) lentamente con 136 g de ácido m-tolílico (1 mol). Después de remitir la tonalidad térmica, la sal de amonio, así obtenida, se bombeó continuamente por encima de la entrada del fondo a través de la cubeta de vidrio estanca a la presión y que se encontraba en un baño de aceite a 300 °C. El rendimiento de la bomba se ajustó en tal caso de manera que el tiempo de permanencia en la cubeta y, con ello, en la zona de irradiación, ascendiera a aproximadamente 85 segundos. Se efectuó una medición de la temperatura en el rebosadero de la cubeta. Las temperaturas máximas observadas en este caso ascendieron a 220 °C. Después de abandonar la cubeta de vidrio, la mezcla de reacción se enfrió hasta TA a través de un corto refrigerador de Liebzig.

55 La mezcla de reacción, así obtenida, contenía menos de 2% en moles de N,N-dietil-m-toluamida. El índice de color de yodo se encontraba en 35.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de amidas terciarias de ácidos alquilfenilcarboxílicos, en el que al menos una amina secundaria se hace reaccionar con al menos un ácido alquilfenilcarboxílico para formar una sal de amonio, y esta sal de amonio se hace reaccionar seguidamente, bajo irradiación con microondas, adicionalmente para formar una amida terciaria.

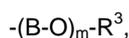
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido alquilfenilcarboxílico porta al menos un radical alquilo C₁ a C₂₀.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2, en el que el ácido alquilfenilcarboxílico se selecciona de ácido o-tolílico, ácido m-tolílico, ácido p-tolílico, ácido o-etilbenzoico, ácido m-etilbenzoico, ácido p-etilbenzoico, ácido o-propilbenzoico, ácido m-propilbenzoico, ácido p-propilbenzoico y ácido 3,4-dimetilbenzoico.

4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la amina corresponde a la fórmula



en donde R¹ y R², independientemente uno de otro, representan alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo C₅-C₁₂ o aralquilo C₇-C₃₀, o representan radicales polioxialquilenos de la fórmula



en donde

B representa un radical alquilenos C₂-C₄ lineal o ramificado, en particular representa un grupo de la fórmula -CH₂-CH₂- y/o -CH(CH₃)-CH₂-,

m representa un número 1 a 100, preferiblemente 2 a 20, y

R³ representa hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 20 átomos de C, un radical cicloalquilo con 5 a 12 átomos en el anillo, un radical arilo con 6 a 12 átomos en el anillo, un radical aralquilo con 7 a 30 átomos de C, un radical heteroarilo con 5 a 12 átomos en el anillo o un radical hetero-aralquilo con 6 a 12 átomos de C.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la irradiación con microondas se lleva a cabo en presencia de un catalizador deshidratante.

6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, el cual se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el disolvente presenta un valor ε" inferior a 10.

8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura de reacción se encuentra por debajo de 330°C.

9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la reacción se lleva a cabo a presiones entre 0,1 y 200 bar.

10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción tiene lugar de forma continua mediante irradiación con microondas en un tubo de reacción recorrido por sal de amonio.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el tubo de reacción se compone de un material no metálico, transparente para las microondas.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10 y/u 11, en el que el tiempo de permanencia del material de reacción en el tubo de reacción asciende a menos de 30 minutos.

13.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el tubo de reacción posee una relación de longitud a diámetro de al menos 5.