

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 512 118**

51 Int. Cl.:

**C07C 231/02** (2006.01)

**C07C 233/03** (2006.01)

**C07C 233/43** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2010 E 10787099 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2507204**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de formamidas aromáticas**

30 Prioridad:

**04.12.2009 EP 09178057**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.10.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FRANZKE, AXEL;  
MATTKE, TORSTEN;  
LESCHINSKI, JULIA;  
ABDALLAH, RADWAN;  
BOCK, MICHAEL;  
BAUMANN, ROBERT y  
STRÖFER, ECKHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 512 118 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 formamidas aromáticas

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de formamidas aromáticas mediante reacción de aminas aromáticas mono-, di- o polifuncionales con un éster del ácido fórmico en presencia de cantidades catalíticas de un ácido que contiene fósforo o de una sal ácido de Lewis de zinc, plomo o iterbio, de un ácido inorgánico u orgánico, en el que se consiguen ya tras tiempos de reacción cortos altas selectividades y rendimientos. Las formamidas así preparadas pueden hacerse reaccionar a continuación para dar isocianatos técnicamente importantes.

La reacción térmica de aminas alifáticas con formiato de metilo para dar las correspondientes formamidas puede realizarse con muy buenas selectividades y rendimientos espacio-tiempo y se usa también a escala industrial, por ejemplo para la producción de N,N-dimetilformamida (DMF) (Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2007 (6), 49). Una transformación análoga de aminas aromáticas en las respectivas formamidas es, debido a la nucleofilia reducida de estas aminas, por el contrario claramente poco eficaz. Según esto, incluso tras tiempos de reacción largos, se consiguen conversiones y rendimientos sólo insatisfactorios que dificultan un uso industrial potencial de este procedimiento (por ejemplo documento DE 3832571, Journal of Organic Chemistry 1966, (31), 3473-3482 y Tetrahedron 2004, (60), 81-92).

Para compensar este inconveniente se han descrito en el pasado algunos procedimientos alternativos para la preparación de formamidas aromáticas. Así, la reacción de aminas aromáticas con un exceso de ácido fórmico proporciona las correspondientes formamidas en altos rendimientos (documento DE 138839 y Bulletin of the Korean Chemical Society 2002, (23), 149-150). Sin embargo, según esto debido a la considerable corrosión del ácido fórmico deben fabricarse los aparatos de materiales de alta calidad y con ello caros. Además se obtiene el ácido fórmico a escala industrial mediante hidrólisis ácida de formiato de metilo. Un uso directo del formiato de metilo representaría por consiguiente una ruta de síntesis más eficaz y más económica.

El uso de ésteres reactivos del ácido fórmico con por ejemplo 2,2,2-trifluoroetanol o pentafluorofenol permite altos rendimientos en condiciones suaves (Synthesis 1987, 510 y Organic Letters 2002, (4), 111-113). Sin embargo, estos reactivos pueden usarse para aplicaciones industriales sólo de manera muy limitada, dado que tanto son caros como no están disponibles en grandes cantidades.

El uso estequiométrico de bases fuertes tales como hidruro de sodio así como hexametildisilazida de litio o tricloruro de fósforo soportado en gel de sílice conduce igualmente a reacciones eficaces (Organic Letters 2009, (11), 389-892, Organic Letters 2007, (9), 3631-3634 y Tetrahedron Letters 2005, (46), 7963-7966). Sin embargo, según esto se genera una gran cantidad de productos secundarios, que debe desecharse o reciclarse de manera cara.

Hasta ahora se han descrito sólo algunas síntesis de formamidas a partir de aminas aromáticas y ésteres alquílicos de ácido fórmico en presencia de compuestos catalíticamente activos. Según esto se usaron por un lado ácidos tales como ácido para-toluensulfónico, ácido trifluoroacético o bajas cantidades de ácido fórmico (Organic Letters 2006, (8), 1875-1878, Tetrahedron 2005, (61), 7144-7152, Journal of Organic Chemistry 1966, (31), 3473-3482 y Chemical Papers 1993, (47), 109-113). Daszkiewicz *et al.* (Chemical Papers 1993, (47), 109-113) describen por ejemplo la preparación de formamidas aromáticas sustituidas mediante reacción de anilinas sustituidas en el anillo con formiato de n-butilo en presencia de ácido trifluoroacético como catalizador. El uso de metóxido de sodio o samarocenos se ha descrito igualmente (documento US 2005/0027120 y Journal of Organic Chemistry 1996, (61), 3088-3092). Sin embargo también en estos casos o bien son demasiado bajos los rendimientos para una aplicación industrial, se usan formiatos de alquilo superiores caros y/o los catalizadores son bastante caros o corrosivos.

El documento US 4 258 200 describe la preparación de amidas de ácido con catalizadores de cobalto.

La invención se basaba en el objetivo de desarrollar un procedimiento que pudiera realizarse industrialmente para la preparación de formamidas a partir de aminas aromáticas mono-, di- o polifuncionales, que permitiera también altos rendimientos espacio-tiempo y altas selectividades usando ésteres del ácido fórmico accesibles a escala industrial en presencia de un catalizador.

Sorprendentemente se ha mostrado que mediante reacción de aminas aromáticas con un formiato de alquilo en presencia de un ácido que contiene fósforo o de una sal de zinc, plomo o yterbio ácido de Lewis de un ácido inorgánico u orgánico se aíslan las formamidas deseadas ya tras tiempos de reacción cortos en rendimientos muy buenos.

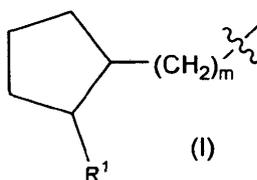
Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de formamidas mediante reacción de aminas aromáticas con un éster del ácido fórmico en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador es un ácido que contiene fósforo o una sal metálica ácido de Lewis de un ácido inorgánico u orgánico y el metal de la sal metálica ácido de Lewis se selecciona del grupo que contiene: zinc, plomo e yterbio.

Son ejemplos de los ácidos que contienen fósforo (= donadores de protones) usados en el procedimiento de acuerdo con la invención ácidos de fósforo(III), tales como ácidos alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)fosfónicos, preferentemente alquil(C<sub>1</sub>-

C<sub>4</sub>)fosfónicos, o ácidos aril(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)fosfónicos, preferentemente aril(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)fosfónicos, eventualmente soportados en una fase sólida polimérica, y ácidos de fósforo(V) tales como ácido orto-fosfórico o sus condensados superiores (ácido difosfórico, ácido metafosfórico o ácido polifosfórico). En caso de los ácidos fosfóricos mencionados anteriormente puede estar esterificada una parte de las funciones ácido con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> inferiores, tales como por ejemplo metanol, etanol o n-butanol. Estos ácidos que contienen fósforo pueden usarse en forma pura o como mezcla. De manera especialmente preferente se usa ácido orto-fosfórico en forma libre de agua o acuosa.

Las sales metálicas ácidos de Lewis (= aceptores de par de electrones) usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención son sales seleccionadas del grupo de: zinc, plomo o yterbio. En caso de las sales metálicas mencionadas anteriormente se trata generalmente de los correspondientes fluoruros, cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos, carboxilatos o sulfonatos.

En el caso de los carboxilatos se trata en general de los aniones resultantes de la desprotonación de ácidos carboxílicos de fórmula general R(CO<sub>2</sub>H)<sub>n</sub>. R designa a eset respecto restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, restos alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>, preferentemente etenilo, restos cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, restos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> aromáticos, preferentemente fenilo o naftilo, o restos de los ácidos nafténicos de estructura general (I)



en la que R' designa un resto hidrógeno o metilenciclopentilo y m es cero o un número entero de 1 a 12 y n un número entero de 1 a 4. Preferentemente, n es igual a 1.

Se prefieren carboxilatos, en los que R representa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, resto cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o representa un resto ácido nafténico de estructura anterior (I). De manera especialmente preferente, R designa los restos metilo, etilo, propilo o ciclopentilo. Todos los carboxilatos mencionados pueden usarse individualmente o como mezcla.

Por los sulfonatos ha de entenderse en general alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)sulfonatos eventualmente sustituidos, en particular metil- o etil-sulfonatos, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)sulfonatos, en particular fenil- o toilsulfonatos, o alquil(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)bencensulfonatos. Los restos alquilo mencionados anteriormente están monosustituidos o polisustituidos preferentemente con halógeno, en particular flúor. Se prefiere especialmente trifluorometansulfonato.

Las sales metálicas ácidos de Lewis descritas comprenden también los correspondientes mono-, di- o polihidratos con agua de cristalización.

Se prefieren especialmente los carboxilatos, sulfonatos o nitratos de zinc, plomo o yterbio. Se prefieren muy especialmente acetato de zinc, acetato de zinc dihidratado, naftenato de zinc o trifluorometansulfonato de yterbio.

El catalizador se usa en una proporción molar de 0,001 a 0,3, preferentemente de 0,01 a 0,1, respectivamente con respecto a los grupos amino.

El éster del ácido fórmico se deriva de un alcohol alifático lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol o n-hexanol, o de un formiato de 1-alqueno lineal o ramificado con 2-6 átomos de carbono en el resto alqueno, tal como formiato de vinilo o formiato de isoprenilo. Los ésteres del ácido fórmico mencionados anteriormente pueden usarse de manera individual o como mezcla. Preferentemente se usan formiatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados, de manera especialmente preferente formiato de metilo, que está disponible también a escala industrial. El formiato de metilo se prepara preferentemente mediante reacción de monóxido de carbono con metanol.

El éster del ácido fórmico se usa en una proporción molar de éster del ácido fórmico con respecto a grupos amino de 1:1 a 20:1, preferentemente de 1.5:1 a 8:1.

La reacción de la amina aromática con el éster del ácido fórmico en presencia del catalizador se realiza preferentemente a una temperatura de reacción de 20-160 °C, de manera especialmente preferente de 60-120 °C. A esta temperatura se obtiene en el intervalo de 0,5-5 h una conversión cuantitativa de la amina aromática, consiguiéndose de manera rutinaria tiempos de reacción de 2 h. Las condiciones de presión se seleccionan en general dependiendo del éster del ácido fórmico usado o su temperatura de ebullición. La reacción puede realizarse a presión autógena (presión que se ajusta en la reacción en el recipiente cerrado a la temperatura de reacción) o sin embargo también a una presión más alta de 100 kPa a 10000 kPa absolutos a un vacío parcial de 0,1 kPa a 100 kPa absolutos. Como disolvente pueden usarse el propio éster del ácido fórmico u otros compuestos inertes. Los disolventes adecuados son por ejemplo amidas tales como N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida, sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, hidrocarburos aromáticos con o sin sustituyentes alquilo, halógeno o alcoilo tales como tolueno, los xilenos isoméricos, mesitileno, etilbenceno, clorobenceno, los dicloro- o triclorobencenos isoméricos,

anisol, mono- o poliéteres tales como tetrahidrofurano, dioxano o dimetoxietano, dialquiletilenglicoles tales como por ejemplo dietilenglicoldimetiléter y trietilenglicoldimetiléter. Estos pueden usarse individualmente o como mezcla.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan aminas aromáticas mono-, di- o polifuncionales. Las aminas mencionadas anteriormente son aminas primarias o secundarias de fórmula general  $R^2(NHR^3)_n$ , en la que  $R^2$  representa un resto arilo  $C_6-C_{34}$  eventualmente sustituido, preferentemente resto arilo  $C_6-C_{20}$ , en particular resto arilo  $C_6-C_{14}$ , y de manera especialmente preferente es fenilo o toliilo o toluileno.  $R^3$  representa un resto alquilo  $C_1-C_4$ , en particular resto metilo o etilo, o un átomo de hidrógeno y n es un número entero de 1 a 3, preferentemente 1 ó 2, por ciclo aromático. Preferentemente  $R^3$  es un átomo de hidrógeno. Los sustituyentes adecuados del resto arilo son por ejemplo cloro, flúor, bromo, ciano, alquilo, alcoxilo, alquilcarbonilo y/o alcocarbonilo, presentando alquilo y alcoxilo en general de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, de manera especialmente preferente de 1 a 4 átomos de carbono. Los representantes de este grupo son por ejemplo anilina, o-, m- y/o p-toluidina, o-, m- y/o p-cloroanilina, o-, m- y/o p-bromoanilina, o-, m- y/o p-trifluorometilánilina, 2,4-, 2,6-, 3,4- y/o 3,5-dimetil-, -dicloro-, -dibromo- o -dietilánilina, p-terc-butilánilina, diaminotolueno (TDA), en particular 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno, diaminodifenilmetano (MDA), en particular 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y/o homólogos superiores (polifenileno-polimetileno-poliaminas) o o-, m- y/o p-fenilendiamina. Preferentemente se usan anilina, los isómeros de diaminotolueno, en particular 2,4- y 2,6-diaminotolueno, y/o los isómeros y homólogos superiores de diaminodifenilmetano.

El aislamiento de las formamidas aromáticas puede realizarse de distintas maneras, familiares para el experto. A este respecto puede tratarse por ejemplo de una destilación fraccionada. Como alternativa puede concentrarse la descarga de la reacción hasta sequedad y el sólido que resulta de esto puede purificarse mediante lavado con o recristalización en un disolvente adecuado. Además, el producto de valor puede precipitarse mediante adición de un disolvente adecuado, puede aislarse mediante filtración y puede purificarse mediante lavado o recristalización.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de formamidas, el producto de valor se produce ya durante o solo después de que termina la reacción como sólido suspendido en reactivo o disolvente en exceso, que se aísla después mediante filtración. Ésta puede realizarse a temperatura de reacción o también tras enfriamiento correspondiente hasta por ejemplo temperatura ambiente con presión autógena, presión normal o también presión más alta. La formamida se produce según esto normalmente en forma suficientemente pura para el procesamiento posterior, sin embargo en caso necesario puede purificarse posteriormente mediante lavado con éster del ácido fórmico o disolvente. Tras la separación del sólido del filtrado puede aislarse este primero en forma sólida, como masa fundida o también tras disolución en un disolvente adecuado y eventualmente puede conducirse a otra etapa de reacción. Del filtrado pueden aislarse el reactivo en exceso, el disolvente usado eventualmente en la reacción y el catalizador de manera individual o por separado y pueden usarse en otro ciclo de reacción. También restos eventualmente existentes de producto de partida que no ha reaccionado y/o de los productos intermedios que se producen durante la reacción de poliaminas (aminoformamidas) pueden aislarse así y reconducirse al procedimiento. El procedimiento puede realizarse tanto continua como discontinuamente.

Las formamidas obtenidas pueden procesarse, cuando proceden de aminas aromáticas primarias, para dar isocianatos aromáticos técnicamente importantes, por ejemplo mediante deshidrogenación oxidativa.

La invención se explica en más detalle en los siguientes ejemplos sin que éstos limiten a la misma.

## 40 Ejemplos

### Ejemplo 1

Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,47 g (4,1 mmol) de ácido orto-fosfórico acuoso al 85 % en peso. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El sólido marrón obtenido (17,3 g) contenía además de restos de disolvente y de catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida y las monoamidas regioisoméricas en una proporción molar de 97:3.

### Ejemplo 2

Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 2,54 g (4,1 mmol) de trifluorometansulfonato de yterbio(III). La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El sólido marrón obtenido (23,4 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida y las monoamidas regioisoméricas en una proporción molar de 94:6.

55

**Ejemplo 3**

5 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,75 g (4,1 mmol) de acetato de zinc(II). La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El sólido marrón obtenido (16,4 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida y las monoamidas regioisoméricas en una proporción molar de 92:8.

**Ejemplo 4**

10 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 1,55 g (4,1 mmol) de acetato de plomo(II). La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El sólido marrón obtenido (15,7 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida y las monoamidas regioisoméricas en una proporción molar de 73:27.

**Ejemplo comparativo 1**

15 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,40 g (4,2 mmol) de ácido metansulfónico. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El aceite marrón, altamente viscoso obtenido (14,8 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida, las monoamidas regioisoméricas y 2,4-diaminotolueno en una proporción molar de 10:75:15.

**Ejemplo comparativo 2**

25 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,42 g (4,1 mmol) de ácido sulfúrico acuoso al 96 % en peso. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El aceite marrón altamente viscoso obtenido (15,2 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida, las monoamidas regioisoméricas y 2,4-diaminotolueno en una proporción molar de 23:74:3.

**Ejemplo comparativo 3**

30 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,65 g (4,1 mmol) de ácido fenilsulfónico. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El aceite marrón altamente viscoso obtenido (15,6 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida, las monoamidas regioisoméricas y 2,4-diaminotolueno en una proporción molar de 12:76:12.

**Ejemplo comparativo 4**

40 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 1,57 g (4,1 mmol) de terc-butóxido de zirconio(IV). La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El aceite marrón altamente viscoso obtenido (15,4 g) contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida, las monoamidas regioisoméricas y 2,4-diaminotolueno en una proporción molar de 41:58:1.

**Ejemplo comparativo 5**

45 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml sin catalizador y se agitó durante 12 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El aceite marrón altamente viscoso obtenido, además de restos de disolvente de acuerdo con la espectroscopia de RMN y cromatografía de capa fina no contenía cantidades significativas de bisformamida, sino únicamente las monoamidas regioisoméricas y 2,4-diaminotolueno.

**Ejemplo 5**

50 Se disolvieron 10,0 g (81,9 mmol) de 2,6-diaminotolueno en 40,0 g de N,N-dimetilacetamida y 49,2 g (819 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,47 g (4,1 mmol) de ácido orto-fosfórico acuoso al 85 % en peso. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 4 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se concentró la mezcla resultante hasta sequedad. El sólido marrón obtenido (14,6 g)

contenía además de restos de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN la bisformamida y la monoamida en una proporción molar de 97:3.

#### Ejemplo 6

5 Se disolvieron 21,7 g (178 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 21,7 g de N,N-dimetilacetamida y 107 g (1,78 mol) de formiato de metilo y se mezclaron con 1,02 g (8,8 mmol) de ácido orto-fosfórico acuoso al 85 % en peso. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 2 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se diluyó la suspensión resultante con 70 g de formiato de metilo, se filtró y el sólido casi incoloro se lavó con 70 g de formiato de metilo y se secó. De esta manera se aislaron 29,6 g (94 %) de acuerdo con la cromatografía de capa fina y espectroscopia de RMN de bisformamida pura.

#### 10 Ejemplo 7

Se disolvieron 21,7 g (178 mmol) de 2,4-diaminotolueno en 128 g (2,13 mol) de formiato de metilo y se mezclaron con 1,63 g (8,9 mmol) de acetato de zinc(II). La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 2 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se diluyó la suspensión resultante con 70 g de formiato de metilo, se filtró y el sólido casi incoloro se lavó con 70 g de formiato de metilo y se secó. De esta manera se aislaron 29,8 g (94 %) de acuerdo con la cromatografía de capa fina y espectroscopia de RMN de bisformamida pura.

#### Ejemplo 8

20 Se disolvieron 20,0 g (164 mmol) de 2,6-diaminotolueno en 118 g (1,97 mol) de formiato de metilo y se mezclaron con 5,01 g (8,0 mmol) de nftenato de zinc(II) al 65 % en peso en aceite mineral (corresponde a una disolución de zinc al 10 % en peso). La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 2 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se diluyó la suspensión resultante con 70 g de formiato de metilo, se filtró y el sólido casi incoloro se lavó con 70 g de formiato de metilo y se secó. De esta manera se aislaron 26,7 g (92%) de acuerdo con la cromatografía de capa fina y espectroscopia de RMN de bisformamida pura.

#### Ejemplo 9

25 Se disolvieron 21,7 g (178 mmol) de 2,4-diaminotolueno y 2,6-diaminotolueno en la proporción 80:20 en 128 g (2,13 mol) de formiato de metilo y se mezclaron con 1,02 g (8,8 mmol) de ácido orto-fosfórico acuoso al 85 % en peso. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 2 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se diluyó la suspensión resultante con 70 g de formiato de metilo, se filtró y el sólido casi incoloro se lavó con 70 g de formiato de metilo y se secó. De esta manera se aislaron 27,8 g (88 %) de acuerdo con la cromatografía de capa fina y espectroscopia de RMN de mezcla pura de las bisformamidas regioisoméricas.

#### Ejemplo 10

35 Se disolvieron 15,0 g (161 mmol) de anilina en 60,0 g de N,N-dimetilacetamida y 48,5 g (808 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 1,07 g (4,9 mmol) de acetato de zinc(II) dihidratado. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 2 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se separaron por destilación el exceso de formiato de metilo y el metanol producido. El aceite marrón rojizo obtenido contenía además de importantes cantidades de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN únicamente formanilida y anilina en una proporción molar de 99:1.

#### Ejemplo 11

40 Se disolvieron 15,0 g (161 mmol) de anilina en 60,0 g de N,N-dimetilacetamida y 48,5 g (808 mmol) de formiato de metilo y se mezclaron con 0,56 g (4,9 mmol) de ácido orto-fosfórico acuoso al 85 % en peso. La mezcla se introdujo en un autoclave de 300 ml y se agitó durante 2 h a 90 °C con presión autógena. Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se separaron por destilación el exceso de formiato de metilo y el metanol producido. El aceite marrón rojizo obtenido contenía además de importantes cantidades de disolvente y del catalizador de acuerdo con la espectroscopia de RMN únicamente formanilida y anilina en una proporción molar de 98:2.

45 Los ejemplos muestran que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse formamidas aromáticas en altas selectividades y altos rendimientos espacio-tiempo. Los productos se forman con alta pureza, de modo que no es necesaria ninguna purificación posterior costosa.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de formamidas mediante reacción de aminas aromáticas con un éster del ácido fórmico en presencia de un catalizador, **caracterizado porque** el catalizador es un ácido que contiene fósforo o una sal metálica ácido de Lewis de un ácido inorgánico u orgánico y el metal de la sal metálica ácido de Lewis se selecciona del grupo que contiene: zinc, plomo e yterbio.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido que contiene fósforo es ácido orto-fosfórico o uno de sus condensados de peso molecular superior.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la sal metálica ácido de Lewis es un carboxilato, sulfonato o nitrato de zinc, plomo o yterbio.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la sal metálica ácido de Lewis es acetato de zinc, acetato de zinc dihidratado, naftenato de zinc o trifluorometansulfonato de yterbio.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el catalizador se usa en una proporción molar de 0,001 a 0,3 con respecto a los grupos amino.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el éster del ácido fórmico es un formiato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o 1-alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el éster del ácido fórmico es formiato de metilo.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el éster del ácido fórmico se usa en una proporción molar de éster del ácido fórmico con respecto a grupos amino de 1:1 a 20:1.
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** las aminas aromáticas son aminas primarias o secundarias de fórmula general R<sup>2</sup>(NHR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>, en la que R representa un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub> eventualmente sustituido, R<sup>3</sup> es un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un átomo de hidrógeno y n es un número entero de 1 a 3 por ciclo aromático.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** las aminas aromáticas son aminas primarias.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** las aminas aromáticas se seleccionan del grupo que contiene: anilina, diaminotolueno (TDA), en particular 2,4- y 2,6-diaminotolueno y sus mezclas de isómeros, diaminodifenilmetano (MDA), en particular 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y homólogos superiores (polifenileno-polimetileno-poliaminas) y sus mezclas.
- 30 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la descarga de la reacción en forma de suspensión se filtra, aislándose la formamida como sólido.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el catalizador que se encuentra en el filtrado y el disolvente eventualmente existente, excesos de éster del ácido fórmico, restos de productos de partida y aminoformamidas se usan de nuevo en o se reconducen de manera individual o separada a otro ciclo de reacción.