

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 690**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/43** (2006.01)

**C07C 51/44** (2006.01)

**C07C 51/353** (2006.01)

**C07C 57/13** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2009 E 09753749 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2282987**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos insaturados a partir de cicloalquenos y de ácido acrílico mediante una metátesis**

30 Prioridad:

**30.05.2008 DE 102008002090**

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

**17.11.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HANNEN, PETER;  
ROOS, MARTIN y  
HÄGER, HARALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

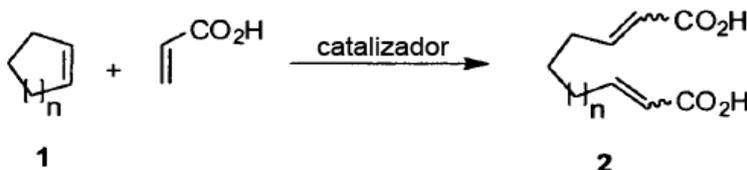
ES 2 522 690 T3

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 ácidos dicarboxílicos insaturados a partir de cicloalquenos y de ácido acrílico mediante una metátesis

A partir de ciertos hidrocarburos cíclicos tales como ciclooctadieno (COD), ciclododeceno (CDEN), ciclododecatrieno (CDT), ciclohepteno, ciclohexeno y ciclopenteno, pasando por una reacción de metátesis por medio de un catalizador adecuado, se pueden preparar unos ácidos dicarboxílicos insaturados en  $\alpha,\beta$  (Esquema 1).



Esquema 1: Representación general para la preparación de unos ácidos dicarboxílicos insaturados (2) a partir de unos hidrocarburos insaturados cíclicos (1) a través de una metátesis con ácido acrílico.

A partir de los ácidos dicarboxílicos insaturados en  $\alpha,\beta$  que se obtienen, mediante una policondensación con diaminas o dioles, se pueden obtener de una manera correspondiente unas poliamidas o respectivamente unos poliésteres. Una característica especial de estos materiales sintéticos es la posibilidad de una reticulación a través de los enlaces dobles. A través de una hidrogenación, se llega en una etapa a los correspondientes ácidos dicarboxílicos saturados. Por lo demás, estos compuestos se pueden convertir químicamente sin gran esfuerzo en los correspondientes dioles y diaminas. Junto a los poliésteres, los dioles se podrían utilizar también para la preparación de poliuretanos.

Estado de la técnica:

El procedimiento aquí descrito constituye un considerable mejoramiento con respecto a los procedimientos habituales.

(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.)

El documento WO 02/079127 A describe un procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos insaturados mediante la metátesis de Kresz con apertura del anillo (ROCM, acrónimo del alemán "ringöffnenden Kreszmetathese") a partir de unas olefinas y unos ácidos dicarboxílicos insaturados en  $\alpha,\beta$  en presencia de unos catalizadores de rutenio.

Hasta ahora, en el caso de la conversión química descrita más arriba se tenía que trabajar en una alta dilución con el fin de reprimir la oligomerización o respectivamente la polimerización, que transcurre como una reacción de competencia. Además de ello, como disolvente pasa a emplearse predominantemente el diclorometano, lo que es desventajoso para una realización a escala técnica debido a su potencial peligroso para la salud.

Por fin, se encontró sorprendentemente 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 de ello, mediante el procedimiento descrito es posible un reciclamiento eficaz del catalizador. Esto se consigue mediante el recurso de que, al contrario que en la práctica actual, se trabaja con unas concentraciones en el sustrato de  $> 1$  mol/l del hidrocarburo cíclico insaturado. En el transcurso de la reacción, al sobrepasarse el producto de solubilidad, se precipita el ácido dicarboxílico insaturado en  $\alpha,\beta$  y se substrahe por consiguiente del equilibrio (en la fase homogénea).

Una ventaja decisiva del invento que se describe aquí es por consiguiente el hecho de que el producto precipita al realizar la reacción como un material sólido. Puesto que en el caso de la metátesis cruzada con apertura del anillo se trata de una reacción en equilibrio, - adicionalmente a la puesta en libertad del etileno - subsiste por lo tanto la posibilidad de desplazar el equilibrio hacia el lado del producto deseado. Si bien la conversión química en un momento  $x$  no es completa o respectivamente el producto permanece en una parte en solución, mediante un modo de proceder continuo se puede alcanzar a fin de cuentas una conversión química completa del educto (es decir del producto de partida).

Junto al eficaz influjo sobre el equilibrio de la reacción en favor de producto, la fácil separación de los productos y, acompañando a ésta, la recuperación del catalizador, constituyen un gran facilitamiento en la conducción del proceso. El catalizador empleado permanece en solución y puede ser reciclado.

5 En los procedimientos actuales, la mezcla de reacción tiene que ser tratada como un conjunto. Esto se realiza separando por destilación el disolvente y purificando el residuo por cromatografía. En particular, la purificación por cromatografía del producto en bruto requiere el empleo de grandes cantidades de un disolvente y de energía para eliminar al mismo, lo que es impracticable para una conversión química a escala técnica.

10 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.

15 La reacción descrita se lleva a cabo mediando utilización de un disolvente. Como tal disolvente se adecuan unos hidrocarburos tanto acíclicos como también cíclicos. Se adecuan especialmente unos hidrocarburos aromáticos halogenados y de manera muy especialmente preferida se adecuan ciertos compuestos aromáticos con grupos alquilo.

20 En el caso de la realización en solución se prefieren unas concentraciones de 1 a 2 M y se prefieren especialmente unas concentraciones de 2 a 4 M de un cicloalqueno, referidas al disolvente.

25 En el caso del procedimiento descrito, el catalizador se emplea, referido a la cantidad de un cicloalqueno insaturado, 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 del cicloalqueno insaturado empleado.

Con el fin de obtener el ácido dicarboxílico insaturado en  $\alpha,\beta$  en una calidad de grado de polimerización, se recomienda la purificación a través de una cristalización, de una destilación o de una combinación de ambas.

30 Como catalizadores se adecuan unos compuestos complejos con rutenio y un carbeno que, como una de sus particularidades más características, llevan un ligando de un carbeno heterocíclico con N. Unos ejemplos de unos catalizadores preferidos se encuentran en la **Figura 1**. En este caso se prefieren especialmente unos catalizadores del tipo 7, con un grupo atractor de electrones R' en el ligando de bencilideno.

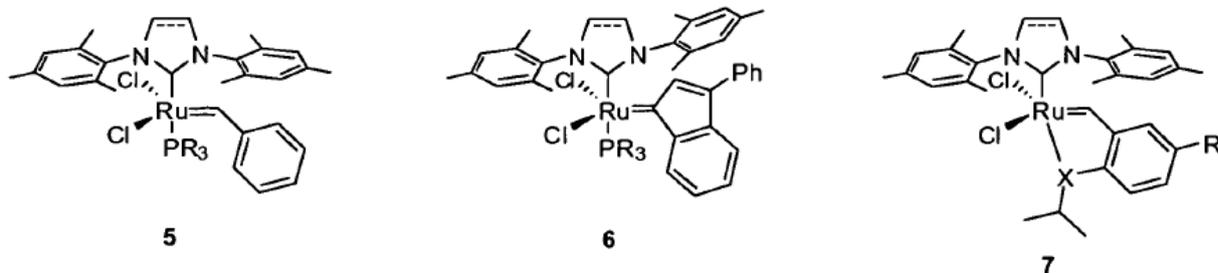


Figura 1: Ejemplos de los catalizadores de rutenio que pasan a emplearse

35

### Ejemplos:

#### Ejemplo comparativo

40 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) (1% en moles referido al cicloalqueno) se dispone previamente en un recipiente de Schlenk en el seno de tolueno (2,25 ml) bajo argón. Una solución del ciclopenteno (0,3 g, 4,4 mmol) y del ácido acrílico (0,79 g, 11 mmol) en tolueno (2,25 ml) se añade gota a gota a la solución del catalizador. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 60°C y a continuación se enfría a la temperatura ambiente. El material sólido que se deposita, es separado por filtración, lavado con un poco de tolueno frío y secado en vacío. El producto se obtuvo como un material sólido de color blanco (0,128 g, 16%). Mediante una analítica por RMN (resonancia magnética nuclear) se determinó una pureza de 98,9%.

#### 50 Ejemplos conformes al invento

55 2. 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) (1% en moles referido al cicloalqueno) se dispone previamente en un recipiente de Schlenk en el seno de tolueno (1,75 ml) bajo argón. Una solución del ciclohexeno (0,3 g, 3,65 mmol) y del ácido acrílico (0,66 g, 9,13 mmol) en tolueno (1,75 ml) se añade gota a gota a la solución del catalizador. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 60°C y a continuación se enfría a la

temperatura ambiente. El material sólido que se deposita, es separado por filtración, lavado con un poco de tolueno frío y secado en vacío. El producto se obtuvo como un material sólido de color blanco (0,272 g, 38%). Mediante una analítica por RMN se determinó una pureza de 99,2%.

- 5     3     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]metileno rutenio (II) (1% en moles referido al cicloalqueno) se dispone previamente en un recipiente de Schlenk en el seno de tolueno (1,50 ml) bajo argón. Una solución del ciclohepteno (0,3 g, 3,12 mmol) y del ácido acrílico (0,56 g, 7,80 mmol) en tolueno (1,50 ml) se añade gota a gota a la solución del catalizador. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 60°C y a continuación se enfría a la temperatura ambiente. El material sólido que se deposita, es separado por filtración, lavado con un poco de tolueno frío y secado en vacío. El producto se obtuvo como un material sólido de color blanco (0,223 g, 14%). Mediante una analítica por RMN se determinó una pureza de 91%.
- 10
- 15     4.     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]metileno rutenio (II) (1% en moles referido al cicloalqueno) se dispone previamente en un recipiente de Schlenk en el seno de tolueno (1,80 ml) bajo argón. Una solución del ciclooctadieno (0,4 g, 3,70 mmol) y del ácido acrílico (1,33 g, 18,49 mmol) en tolueno (1,80 ml) se añade gota a gota a la solución del catalizador. La mezcla de reacción se agita durante una hora a 60°C y a continuación se enfría a la temperatura ambiente. El material sólido que se deposita, es separado por filtración, lavado con un poco de tolueno frío y secado en vacío. El producto se obtuvo como un material sólido de color blanco (0,158 g, 25%). Mediante una analítica por HPLC se determinó una pureza de 98%.
- 20

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de ácidos dicarboxílicos insaturados, caracterizado por que  
5 se hacen reaccionar unos hidrocarburos cíclicos insaturados y el ácido acrílico con un catalizador de rutenio a través de una reacción de metátesis, a unas concentraciones en el substrato de > 1 mol/l del hidrocarburo cíclico insaturado, precipitando el ácido dicarboxílico resultante en este caso al sobrepasarse el producto de solubilidad.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que  
10 como hidrocarburos cíclicos insaturados se emplean ciclooctadieno, ciclododeceno, ciclododecatrieno, ciclohepteno, ciclohexeno o ciclopenteno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, Caracterizado por que  
15 en el caso de la realización de la reacción en una solución, el hidrocarburo cíclico insaturado se presenta en unas concentraciones de 2 a 4 moles/l.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
20 como catalizadores se emplean unos compuestos complejos con rutenio y un carbeno, que llevan un ligando heterocíclico con N.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
25 los catalizadores de rutenio se emplean en unas proporciones de 5 a 0,0001% en moles, referidas a la cantidad de sustancia del hidrocarburo cíclico insaturado.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los catalizadores de rutenio se emplean en unas proporciones de 2 a 0,001% en moles, referidas a la cantidad de sustancia del hidrocarburo cíclico insaturado.  
30
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
35 los catalizadores de rutenio se emplean en unas proporciones de 1 a 0,5% en moles, referidas a la cantidad de sustancia del hidrocarburo cíclico insaturado.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
40 como disolvente se emplean unos hidrocarburos tanto acíclicos como también cíclicos.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
45 como disolvente se emplean unos hidrocarburos aromáticos halogenados.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
50 el ácido dicarboxílico insaturado obtenido se hidrogena en una segunda etapa.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
55 los catalizadores de rutenio disueltos en el material filtrado son reciclados.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  
el ácido dicarboxílico insaturado obtenido se purifica mediante una cristalización, una destilación o una combinación de ambas.