

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 094**

51 Int. Cl.:
C07D 317/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011 E 11779425 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2640714**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3]dioxolano-4 carboxílico**

30 Prioridad:

16.11.2010 EP 10191334

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MILLER, JEREMIE;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
KLOPSCH, RAINER y
SEELIG, BIANCA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 523 094 T3

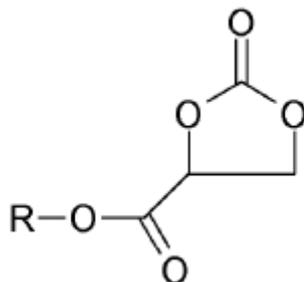
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

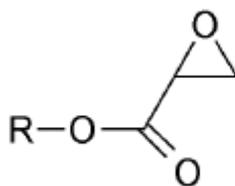
Procedimiento de preparación de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3]dioxolano-4 carboxílico

5 Esta solicitud de patente reivindica prioridad respecto de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos, en tramitación, Número de Serie 61/414001 presentada el 16 de noviembre de 2010 incorporada en su totalidad en la presente memoria descriptiva por referencia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico de la fórmula I



10 siendo R un grupo orgánico que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, en el que un éster del ácido oxirano-2-carboxílico de la fórmula II



se hace reaccionar con dióxido de carbono (CO₂) a una presión de al menos 35 bar y una temperatura de 60°C a 80°C.

15 Debido a su reactividad, los compuestos con un grupo 2-oxo-[1,3] dioxolano son adecuados como materiales de partida en preparación de compuestos químicos.

El documento EP-A 0001088 desvela ésteres del ácido 2-oxo- [1,3] dioxolano- 4-carboxílico y su uso en preparación de polímeros y / o modificación de polímeros con grupos reactivos.

20 El objeto de la solicitud de patente europea 10166244.3 (PF 70965, pendiente de publicación) son ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4- carboxílico de la fórmula I y compuestos obtenidos por la reacción de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano- 4-carboxílico con polioles.

Álvaro y col., en Journal of Catalysis, págs. 254 - 258, 2004 y Álvaro y col., en Tetrahedron, vol. 61 (51), págs. 12131 - 12139, 2005 desvela la inserción de CO₂ en epóxidos.

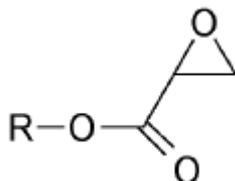
25 Jianmin Sun, Shin-ichiro Fujita y Masahiko Arai, en Journal of Organometallic Chemistry 690 (2005) 3490 - 3497 y Wei-Li Dai, Sheng-Lian Luo, Shuang-Feng Yin y Chak-Tong Au, en Applied Catalysis A: General, 366 (2009) 2 - 12 describen la síntesis de compuestos con un grupo 2-oxo- [1,3] dioxolano (carbonato cíclico) por medio de la transformación de dióxido de carbono en carbonato cíclico.

30 Para la producción de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico es conveniente un procedimiento que se realice fácilmente y en el que se evite la formación de subproductos. Además, dicho procedimiento debe ser adecuado para realizarse continuamente a escala industrial y debe tener el máximo rendimiento y la selectividad de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano- 4-carboxílico.

La intención de la presente invención era, por tanto, encontrar un procedimiento, en particular un procedimiento continuo, de producción de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico, que se realizara fácilmente y cumpliera con las exigencias con respecto al rendimiento y selectividad.

Por consiguiente, los inventores han encontrado ahora el procedimiento reivindicado anteriormente.

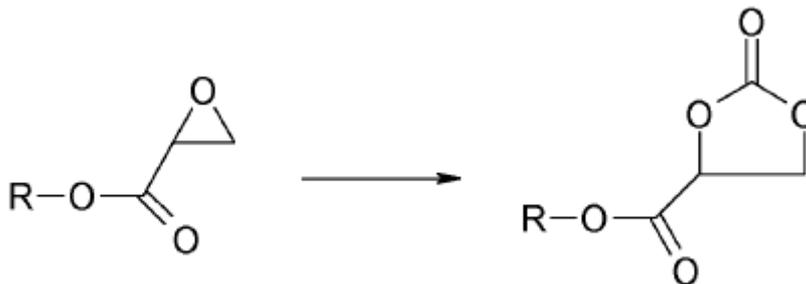
El material de partida es un éster del ácido oxirano-2-carboxílico de fórmula II



5 siendo R un grupo orgánico que comprende de 1 a 10 átomos de carbono. R puede comprender otros átomos además de carbono e hidrógeno, en particular, oxígeno o nitrógeno, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo, grupos éter, grupos nitro o grupos amina.

Preferiblemente, R representa un grupo orgánico que contiene sólo átomos de carbono e hidrógeno. Lo más preferible es que R es un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. Se da referencia muy particular a un grupo alquilo grupo con 1 a 4 átomos de carbono como un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo o n-butilo. En una realización más preferida de la invención, R es un grupo metilo.

10 El éster del ácido oxirano-2-carboxílico de la fórmula II se hace reaccionar con dióxido de carbono:



Por medio de la adición de dióxido de carbono, el grupo epoxi se transfiere a un grupo carbonato cíclico y se obtiene el éster del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico de la fórmula I.

15 El éster del ácido oxirano-2-carboxílico de fórmula II se hace reaccionar con dióxido de carbono (CO₂) a una presión de al menos 35 bar y una temperatura de 60°C a 80°C.

Como el dióxido de carbono está en estado gaseoso en las condiciones de la reacción, se prefiere usar dióxido de carbono que tiene la presión deseada y obtener la presión deseada en el reactor. Sin embargo, también sería posible combinar el dióxido de carbono con otros gases, en particular gases inertes como nitrógeno o helio.

20 Se prefiere más una presión de al menos 40 bar. La presión máxima es preferiblemente 100 bar, respectivamente 80 bar. En particular se prefiere una presión de 40 bar a 80 bar.

25 En una realización preferida, el procedimiento de la invención se realiza en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados son sales, en particular haluros. El catión de los haluros puede ser un catión orgánico o inorgánico. Los cationes inorgánicos adecuados son cationes de metales de los primeros grupos del sistema periódico de elementos, en particular los cationes de sodio o potasio. Los cationes orgánicos adecuados son grupos de amonio, en particular los grupos de amonio con cuatro sustituyentes orgánicos al átomo de nitrógeno; siendo tales sustituyentes orgánicos preferiblemente grupos alifáticos o aromáticos que comprenden solamente átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno; los más preferidos son sustituyentes que comprenden solamente átomos de carbono e hidrógeno, por ejemplo grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo o grupo bencilo o un fenilo, respectivamente grupo bencilo, que está sustituido además por uno a tres grupos alquilo. El haluro puede ser, por ejemplo fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, se prefiere cloruro y bromuro, se prefiere más bromuro.

30 El catalizador se usa preferiblemente en cantidades de al menos 1,0 mol, más preferiblemente de al menos 1,5, más preferiblemente de al menos 2,0 mol por cada 100 mol de éster del ácido oxirano-2-carboxílico de la fórmula II. Sin embargo, no hay ningún beneficio y por lo tanto ninguna necesidad de usar más de 10 mol, en particular más de 5 mol de catalizador por cada 100 mol de éster del ácido oxirano-2-carboxílico de la fórmula II.

35 El procedimiento se puede realizar en presencia de disolventes adicionales. En una realización preferida no se usan disolventes.

El procedimiento se puede realizar en cualquier tipo de reactor, por ejemplo un tubo o reactor de tanque.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo.

5 En dicho procedimiento continuo, el éster del ácido oxirano-2-carboxílico de la fórmula II y el dióxido de carbono se alimentan continuamente al reactor, que es preferiblemente un tubo o más preferiblemente un reactor de tanque y se retira el producto obtenido continuamente. El catalizador también se puede alimentar continuamente al reactor; sin embargo, también es posible que el reactor pueda contener un catalizador heterogéneo, ya sea como un lecho fijo o en suspensión, por ejemplo, en forma de una resina de intercambio de aniones cargada con haluro.

El tiempo de reacción puede ser, por ejemplo, de media hora a 24 horas.

10 El catalizador se puede separar del producto obtenido por medios habituales como filtración o extracción con un disolvente adecuado. En una realización preferida, en primer lugar, el catalizador se separa del producto antes de otros materiales, en particular se puede separar material de partida sin reaccionar del producto.

El material de partida sin reaccionar se puede separar del producto por destilación, por ejemplo.

15 Los ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico obtenidos de la fórmula I se pueden purificar adicionalmente por destilación; sin embargo, es una ventaja de la invención que una purificación adicional del producto como tal no sea necesaria y que el producto se pueda usar en procedimientos químicos, en particular para la síntesis de compuestos químicos, u otras aplicaciones técnicas sin una purificación adicional.

El procedimiento de la invención se puede realizar fácilmente y se obtienen ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílicos de la fórmula I con un alto rendimiento y selectividad. Es una ventaja particular de la invención que el procedimiento se puede realizar fácilmente de forma continua a escala industrial.

20 Ejemplos

Síntesis de éster metílico del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico

25 La reacción se realizó en un recipiente de 200 ml, acero, de alta presión equipado con agitador en la parte superior. Se añadió al recipiente éster metílico del ácido oxirano-2-carboxílico (100 g) y bromuro de benciltrimetilamonio (5 g, correspondiente al 2,2% mol) a presión y temperatura ambiente. Después el recipiente se selló y se purgó tres veces con CO₂. El recipiente se presurizó después con CO₂ a 5 bar. La mezcla de la reacción se calentó después a 70°C y en ese momento la presión de CO₂ se aumentó a 50 bar. La mezcla de la reacción se dejó en agitación a la temperatura elevada durante 15 h. El recipiente se dejó después enfriar a temperatura ambiente antes de la desgasificación y purgado con N₂. El contenido del recipiente se lavó después con agua (3x100 ml), extrayendo con diclorometano (100 ml). Los extractos orgánicos se secaron luego con sulfato de sodio, se filtraron, y el disolvente se eliminó a vacío, proporcionando el producto con un rendimiento del 90,5% con una pureza de más del 95% sin purificación.

30 Todos los ejemplos que figuran en la tabla a continuación se han realizado en consecuencia. La temperatura, presión y cantidad de catalizador se han modificado como se indica en la Tabla.

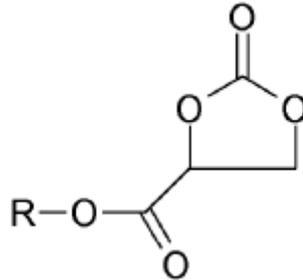
Ejemplo	Catalizador Mol %	Presión bar	Temperatura °C	Tiempo de reacción de horas	Peso de rendimiento %	Color del producto
1 (102)	2,2	50	70	10	96,5	Amarillo
2 (112)	2,2	45 – 50	70	10	98,8	Amarillo
3 (116)	2,2	45 – 50	70	15	100	Amarillo claro
4 (139)	1,1	45 – 50	70	15	91,5	Amarillo
5 (140)	0,4	45 – 50	70	15	84,8	Amarillo
6 (142)	2,2	45 – 50	70	15	94,9	Amarillo
7 (145)	2,2	65 - 70	70	15	98,6	Amarillo

ES 2 523 094 T3

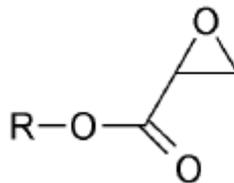
C1 (142)	2,2	25 - 30	70	15	85,7	Amarillo
C2 (147)	2,2	45 - 50	55	15	76,8	Amarillo oscuro
C3 (149)	2,2	45 - 50	85	15	79,1	Amarillo oscuro

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de ésteres del ácido 2-oxo-[1,3] dioxolano-4-carboxílico de fórmula I



5 siendo R un grupo orgánico que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, en el que un éster del ácido oxirano-2-carboxílico de fórmula II



se hace reaccionar con dióxido de carbono (CO₂) a una presión de al menos 35 bar y una temperatura de 60°C a 80°C.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R es un grupo alquilo C1 a C10.
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R es un grupo metilo.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la presión es de 40 a 100 bar.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el procedimiento se realiza en presencia de un catalizador seleccionado de sales con un haluro como anión.
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el catalizador se usa en cantidades de al menos 1,0 mol de catalizador por 100 mol de éster del ácido oxirano-2-carboxílico de fórmula II.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el procedimiento es un procedimiento continuo.