

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 722**

51 Int. Cl.:

C07D 233/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2007 E 07821055 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2079707**

54 Título: **Método para reaccionar 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos con agua**

30 Prioridad:

10.10.2006 AT 16862006

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

28.01.2015

73 Titular/es:

**PROIONIC GMBH & CO KG (100.0%)
Parkring 18, Trakt H, 1. Stock
8074 Grambach, AT**

72 Inventor/es:

KALB, ROLAND

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 527 722 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

Método para reaccionar 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos con agua

5 La invención se refiere a un método para la preparación de hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o carbonatos 1,3-heteroaromáticos a partir de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos.

10 Los compuestos iónicos, compuestos que son líquidos iónicos o sólidos iónicos o mezclas de ellos, poseen propiedades extremadamente interesantes, como por ejemplo, la falta de una presión de vapor (medible), (con pocas excepciones: ver Martyn J. Earle, Jose M. S. S. Esperanc, Manuela A. Gilea¹, Jose N. Canongia Lopes, Luis P. N. Rebelo, Joseph W. Magee, Kenneth R. Seddon y Jason A. Widegren, Nature 2006, Vol. 439, 831-834), un intervalo de fase vitrosa muy grande, buena conductibilidad eléctrica y propiedades de solvatación inusuales. Esas propiedades los predestinan para su empleo en diferentes esferas de aplicación técnica. Por ejemplo, se pueden usar como disolventes (en la síntesis orgánica e inorgánica en general, la biocatálisis, la catálisis por transferencia de fases, en reacciones multifases, en la fotoquímica, en la síntesis polimérica, y en la nanotecnología), como extractores (en la extracción líquido-líquido y líquido-gas en general, en la desulfuración del petróleo crudo, en la separación de metales pesados de las aguas residuales, la extracción de la membrana líquida) como electrolito (en baterías, celdas combustibles, condensadores, celdas solares, sensores, en la electroquímica, la galvanotecnia, en el procesamiento electrónico de metales, en la síntesis electrónica en general, en la síntesis electroorgánica, la nanotecnología), como lubricantes, como termolíquidos, como gel, como reactivos para la química orgánica, en la "química verde" (sustituto de compuestos orgánicos volátiles), como antiestática, en aplicaciones especiales de la analítica (cromatografía gaseosa, espectroscopia de masa, electroforesis de la zona capilar), como cristales líquidos, etc. En este sentido se hará referencia, por ejemplo, a "Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (Eds.); Ionic Liquids - Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, 2002; ISBN 0841237891" y "Wasserscheid, Peter; Welton, Tom (Eds.); Ionic Liquids in Synthesis, Verlag Wiley-VCH 2003; ISBN 3527305157".

20 La elaboración de carbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IVa (de acuerdo con la reivindicación 1) con X = N, Y = N - R³, R¹ = metilo, R³ = butilo y R⁴ = R⁵ = H mediante la reacción de la sal de cloruro correspondiente con carbonato de sodio se conoce, por ejemplo, de "ATRP of methyl methacrylate in the presence of ionic liquids with ferrous and cuprous anions", Sarbu T. y otros, Macromolecular Chemistry and Physics, tomo. 202, Nr. 17, 2001, páginas 3379-3391, XP00125287.

35 La optimización de las propiedades para la aplicación correspondiente se puede lograr, en sentido general, mediante una variación de la estructura del catión y el anión o una variación de su combinación, lo que ha hecho que los líquidos iónicos reciban la denominación de "disolventes de diseño" (ver, por ejemplo, Freemantle, M.; Chem. Eng. News, 78, 2000, 37). En este sentido se desarrollaron muchas síntesis individuales no sistemáticas para la elaboración de compuestos iónicos a escala de laboratorio y de planta piloto. En correspondencia, los costos de producción de esos compuestos son extremadamente altos y resulta difícil de lograr la viabilidad a escala industrial.

40 Los compuestos de partida para la síntesis de tales compuestos iónicos son, en general, nucleófilos de nitrógeno, de fósforo o de azufre alquil- o arilsustituídos (amina, fosfina, sulfuro, heteroaromáticos). En la presente se explican brevemente los métodos de síntesis conocidos actualmente tomando como ejemplo la síntesis de los compuestos de amonio cuaternarios (ver la imagen 1 que aparece a continuación):

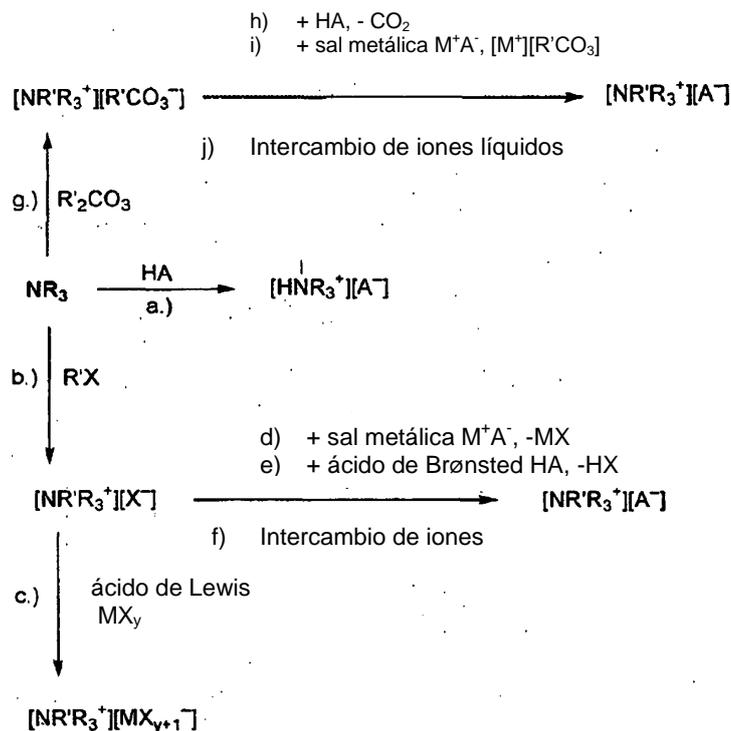


Imagen 1

a. Reacción de ácido/base de Brønsted

Una amina NR_3 reacciona con un ácido protónico HA formando una sal $[HNR_3^+][A^-]$. Esa preparación de líquidos iónicos es la más antigua conocida (Walden, P., Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), 1914, 1800) y, por ejemplo en la reacción de etilamina con ácido nítrico conduce a la formación de nitrato de etilamonio con punto de fusión de $F_p = 13$ °C. En ese caso el catión no se cuaterniza sino solo se protoniza. La mayoría de las veces, esas sales orgánicas no se tienen en cuenta para las áreas de aplicación típicas de los líquidos iónicos, debido a que son inestables desde el punto de vista térmico y químico.

b. Alquilación o arilación a una sal cuaternaria

La amina R_3N reacciona con un agente de alquilación o de arilación $R'X$ en una sustitución nucleófila formando una sal de amonio cuaternaria $[NR'R_3^+][X^-]$ (Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 13, 1992, 965). Como agentes de alquilación típicos se aplican aquí los haloalcanos como por ejemplo, 1-clorbutano, 1-brometano, yoduro de metilo o sulfatodialquil como por ejemplo dimetilsulfato o dietilsulfato. Esos agentes de alquilación son particularmente reactivos y forman rápidamente el producto deseado, sin embargo, como todos los reactivos de alquilación fuertes, son tóxicos, en parte cancerígenos y en el caso de los haloalcanos, posiblemente, dañinos para la atmósfera. El compuesto iónico formado $[NR'R_3^+][X^-]$ puede ser, a su vez, el mismo un material de partida para otras reacciones de acuerdo con las reacciones c - f. En general, este compuesto es muy higroscópico:

c. Reacción con un ácido de Lewis

Para preparar los líquidos iónicos sobre la base de aniones de metalato halogenado (ver, por ejemplo, Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L., Inorg. Chem. 1982, 21, 1263), la sal de amonio cuaternario $[NR'R_3^+][X^-]$ puede reaccionar directamente con un ácido de Lewis MX_y adecuado para dar el compuesto deseado $[NR'R_3^+][MX_{y+1}^-]$. En el caso del anión de tetraclororuro de aluminio $[AlCl_4^-]$, por ejemplo, un cloruro de amonio $[NR'R_3^+][Cl^-]$ correspondiente se sustituye directamente con un cloruro de aluminio $AlCl_3$.

Los líquidos iónicos a base de metalato halogenado son extremadamente sensibles al agua y al oxígeno, muy corrosivos y se usan con fines muy especiales (por ejemplo, oligomerización de olefinas, reacciones Friedel-Crafts). Incluso las más pequeñas huellas de agua provocan la hidrólisis en la formación de HCl, HBr o HI. En correspondencia,

su síntesis es difícil, no menos importante debido también al hecho de que el material de partida $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ es muy higroscópico.

d. Intercambio de aniones mediante metátesis.

5 Para ello, el anión de una sal de amonio cuaternario, formada, por ejemplo, mediante alquilación o arilación, se intercambia por el anión $[\text{A}^-]$ deseado. Para ello, la sal $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ se añade a un disolvente orgánico seco (por ejemplo, acetona, acetonitrilo, diclorometano) con una cantidad estequiométrica de una sal metálica (en la mayoría de los casos una sal alcalina o una sal alcalinotérrica) $[\text{M}^+][\text{A}^-]$, que contiene el anión $[\text{A}^-]$ deseado. Típicamente, la mezcla de reacción se agita fuertemente durante un día hasta una semana eliminando la humedad del aire, en donde el líquido iónico deseado es soluble en el disolvente seleccionado y el anión $[\text{X}^-]$ precipita como sal metálica sólida insoluble $[\text{M}^+][\text{X}^-]$ y se separa mediante filtración. Además del tiempo de reacción muy largo y la gran cantidad de desechos $[\text{M}^+][\text{X}^-]$, este método tiene la desventaja de que se tienen que usar disolventes secos, para lograr una conversión completa; de lo contrario la sal a separar $[\text{M}^+][\text{X}^-]$ se pierde en grandes cantidades en el disolvente, en donde esos rastros de halogenuro limitan el uso posterior del líquido iónico (la eliminación de halogenuros, por ejemplo, venenos de catalizadores; por incineración es problemática).

20 La operación sin agua es problemática en particular a escala industrial, debido a que el educto $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ es en general muy higroscópico y, por tanto, el proceso de producción tiene que realizarse eliminando cualquier humedad del aire. Las desventajas mencionadas incluso se podrían remediar mediante el empleo de sistemas de disolventes acuosos y sales de plata $[\text{Ag}^+][\text{A}^-]$ (donde también se incluyen los halogenuros de plata poco solubles en agua), sin embargo, esto es completamente imposible a escala industrial por razones económicas.

25 Un método de producción en una fase presentado recientemente como solicitud de patente (Wasserscheid, Peter.; Hilgers, Claus; Boesmann, Andreas; EP1182197 A1 (Solvent Innovation GmbH, Alemania), 2002), que une las reacciones b y d, puede resolver parcialmente el problema de la eliminación de la humedad del aire (no es necesario el aislamiento de la fase intermedia higroscópica $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$), sin embargo, los tiempos de reacción siguen siendo extremadamente largos, se sigue depositando desechos y continúa existiendo el peligro potencial de contaminación del producto final con iones de halogenuro; además los productos de la condensación y las impurezas que surgen durante la preparación de las fases intermedias no aisladas aquí, solo se pueden separar posteriormente del producto terminado y con un gasto considerablemente alto.

35 Todos los métodos de intercambio de aniones mediante metátesis tienen particularmente en común que no se pueden usar de manera general y solo funcionan satisfactoriamente para combinaciones muy específicas de cationes y aniones. Solo se puede contar con que se alcanzará el éxito si el líquido iónico deseado es suficientemente soluble en disolvente (a menudo puede ser problemático, en parte se requieren grandes cantidades de disolvente) y/o la sal metálica $[\text{M}^+][\text{A}^-]$ usada es esencialmente más soluble en el disolvente que la sal a separar. Además, la sal precipitada $[\text{M}^+][\text{X}^-]$ puede ser soluble parcialmente en el propio líquido iónico.

40 e. Intercambio de aniones mediante ácido de Brønsted

Otra variante del intercambio de aniones es la reacción de $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{X}^-]$ con ácido de Brønsted HA. En ese caso, los ácidos libres pertenecientes del anión deseado tienen que ser más fuertes que los correspondientes ácidos HX, de manera que esa reacción también se produce solo para unos pocos aniones $[\text{A}^-]$. Si HX es un ácido volátil, como en el caso de los haluros de hidrógeno, entonces se puede eliminar al vacío de manera relativamente fácil (los líquidos iónicos no poseen en general ninguna presión del vapor medible); si el líquido iónico es hidrófobo, entonces el ácido HX se puede eliminar por extracción con agua. En todos los demás casos, el aislamiento del producto resulta difícil.

50 f. Intercambio de aniones en una resina de intercambio de iones

El intercambio del ion $[\text{X}^-]$ por el ion $[\text{A}^-]$ deseado también se puede realizar en un método generalmente conocido en una resina de intercambio de aniones convencional; sin embargo, desde el punto de vista económico, este método apenas es aplicable a escala industrial, debido a que la carga máxima de una resina es muy limitada.

55 g. Alquilación o arilación a un carbonato cuaternario

60 Aquí, la amina R_3N reacciona con el dialquil o diarilcarbonato $\text{R}'_2\text{CO}_3$ de alquilación o de arilación, formándose un alquil o diarilcarbonato cuaternario $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{R}'\text{CO}_3^-]$. Ese puede ser ya el propio compuesto iónico deseado o servir como educto para la síntesis del compuesto $[\text{NR}'\text{R}_3^+][\text{A}^-]$, como se describe a continuación en los puntos h. a j. Además, como resultado del proceso de elaboración, los compuestos así obtenidos están libres de halogenuros (corrosivos).

h. Intercambio de aniones mediante reacción con un ácido de Brønsted.

El anión deseado [A⁻] se introduce preferentemente mediante reacción del carbonato cuaternario [NR₃⁺][R'CO₃⁻] con el ácido de Brønsted conjugado con el anión [A⁻], liberándose dióxido de carbono. Esa reacción es extremadamente variada, rápida, sencilla y eficiente y no produce desechos sólidos o líquidos.

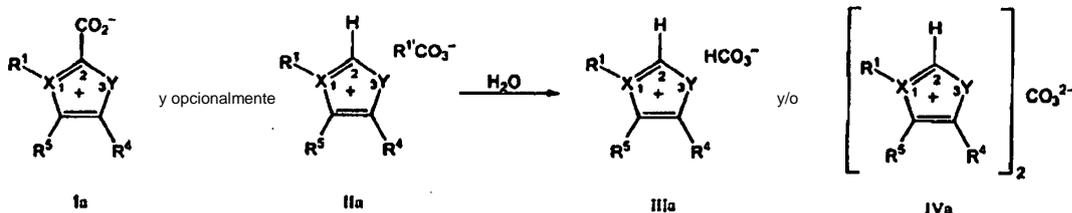
i. Intercambio de aniones mediante metátesis.

Alternativamente a la reacción preferida con el ácido de Brønsted HA, también se puede llevar a cabo una metátesis análoga a d., en donde el carbonato cuaternario [NR₃⁺][R'CO₃⁻] reacciona ahora con una sal metálica M⁺A⁻, en donde el catión de la sal metálica M⁺ con el carbonato [R'CO₃⁻] forma [M⁺][R'CO₃⁻] poco soluble, que precipita y se elimina de manera que queda y se puede aislar el compuesto iónico deseado [NR₃⁺][A⁻]. Los metales M⁺ típicos son, por ejemplo, calcio, magnesio, cinc, manganeso, etc. Esa reacción se desarrolla casi cuantitativamente en solución acuosa y, contrario a d., no requiere ningún disolvente orgánico.

j. Intercambio de aniones mediante intercambio de iones líquidos.

Otra posibilidad consiste en una reacción de un carbonato de cadena larga [NR₃⁺][R'CO₃⁻], que en general es soluble en agua debido a la alta polaridad del anión [R'CO₃⁻], con una sal metálica M⁺A⁻, en donde aquí el catión M⁺ no forma ningún carbonato poco soluble; se produce una reacción de intercambio iónico y se separa [NR₃⁺][A⁻] no soluble en agua, mientras el [M⁺][R'CO₃⁻] permanece en la solución. Típicamente, esa reacción tiene lugar con muchos aniones A⁻, que por lo regular son siempre esencialmente no polares, como el anión [R'CO₃⁻], de manera que el par de iones [NR₃⁺][A⁻] no es soluble en agua y se separa. Todos los métodos descritos para la elaboración de compuestos iónicos, o sea de líquidos iónicos o sólidos iónicos, poseen sus desventajas típicas, de manera que sigue existiendo una necesidad de métodos que no tengan esas desventajas.

Ahora se ha encontrado, que 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezcla de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa pueden reaccionar con agua para obtener hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIIa y/o carbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IVa, que opcionalmente se pueden emplear como eductos para la producción de compuestos iónicos de fórmula XXVIIa y/o XXVIIb.



- en donde la hidrólisis se lleva a cabo en ausencia de ácidos de Brønsted o bases de Brønsted. Ausencia significa que pueden estar presentes hasta 1 % molar de ácido de Brønsted con respecto a la suma de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático (Ia) y alquilcarbonato 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromáticos (IIa), y pueden estar presentes hasta 1 % molar de base de Brønsted adicionales a los aniones de R¹CO₃⁻ con respecto a la suma del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático (Ia) y alquilcarbonato 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromáticos (IIa),
- en donde X es nitrógeno (N) y Y es oxígeno (O), azufre (S) o un grupo N-R³ o P-R³.
- en donde los radicales R¹, R^{1'} y R³, independientemente uno del otro, son radicales alquilo lineales, cíclicos, ramificados, saturados o insaturados, grupos aromáticos o heteroaromáticos mono- o policíclicos de esos radicales y adicionalmente R³ puede ser hidrógeno,
- en donde los radicales R⁴ y R⁵, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, -SO₃H, -COOH, -OPO₂HR^a, -OPO₃R^aH, -OSO₃H, así como las sales de los últimos cinco radicales, -OSO₃R^a, -SO₃R^a, -CO₂R^a, -OPO₂R^aR^b, -O-R^a, -SR^a, -NR^aR^b, -CONR^aR^b o -SO₂NR^aR^b o radicales alquilo lineales, cíclicos, ramificados, saturados o insaturados opcionalmente sustituidos, grupos aromáticos o heteroaromáticos mono- o policíclicos, opcionalmente sustituidos, y R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o
- en donde dos radicales adyacentes de los radicales R³, R⁴, R⁵ junto con los átomos anulares a los que están unidos forman un sistema anular cíclico o aromático opcionalmente sustituido, o

- en el caso del alquilcarbonato 1,3-heteroaromático o el arilcarbonato 1,3-heteroaromático (IIa), R¹ y R^{1'} juntos forman una cadena -CHR^c-CHR^d, una cadena -CHR^c-CH₂-CHR^d o un radical -C₆H₄-1,2-diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d, independientemente uno del otro, representa H o C₁-C₆-alquilo,

- 5
- en donde en los compuestos Ia, IIa, IIIa, IVa, independientemente uno del otro, N puede reemplazar a un elemento estructural seleccionado del grupo C-R⁴ y C-R⁵,

en donde

- 10
- R¹, R^{1'}, independientemente uno del otro, representan C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₁₂-cicloalquilo, C₂-C₃₀-alqueno, C₃-C₁₂-cicloalqueno, arilo o heteroarilo, en donde los últimos 6 radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b, COR^a u OR^a, en donde R^a representa hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo,
- 15
- preferentemente C₁-C₃₀-alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (iso-butilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacotilo;
- 20
- C₁-C₅-alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C₅-C₇-cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo, C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, en particular CF₃, C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁ o C₁₂F₂₅; o
- 25
- C₃ a C₁₂-cicloalquilo, en particular, por ejemplo, ciclopentilo o ciclohexilo, C₃ a C₁₂-cicloalquilo sustituido con C₁-C₆-alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo; C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1; C₂- a C₃₀-alqueno, en particular 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo, o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;
- 30
- C₃- a C₁₂-cicloalqueno, en particular 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo; C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo;
- 35
- arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono sustituidos con uno a tres radicales C₁-C₆-alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo; o C₆F_(5-a)H_a, con 0 ≤ a ≤ 5;
- 40
- R³ es hidrógeno, así como los radicales mencionados para R¹, preferentemente hidrógeno o los radicales mencionados para R¹,
- 45
- R⁴, R⁵ es hidrógeno, halógeno, OR^a, COR^a, C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₁₂-cicloalquilo, C₂-C₃₀-alqueno, C₃-C₁₂-cicloalqueno, arilo o heteroarilo, en donde los últimos seis radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b, COR^a u OR^a, en donde R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo; preferentemente hidrógeno;
- 50
- Halógeno;
- 55
- C₁-C₃₀-alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacotilo;
- 60
- C₁-C₅-alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C₅-C₇-cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo; C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, en particular CF₃, C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁ o C₁₂F₂₅; o OR^a, en particular metoxi, etoxi, o COR^a, en particular formilo o acetilo,

C₃- a C₁₂-cicloalquilo, en particular ciclopentilo o ciclohexilo,

C₃- a C₁₂-cicloalquilo sustituido con C₁-C₆-alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo;

C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;

C₂- a C₃₀-alqueno, en particular 2-propeno, 3-buteno, cis-2-buteno o trans-2-buteno, o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1

C₃- a C₁₂-cicloalqueno, en particular 3-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-ciclohexeno, 2,5-ciclohexadieno;

C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1

arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo

arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono sustituidos con uno a tres radicales C₁-C₆-alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo; o C₆F_(5-a)H_a, con 0 ≤ a ≤ 5;

o

- dos radicales adyacentes de los radicales R₃, R₄, R₅ junto con los átomos anulares a los que están unidos forman un sistema anular de 5 miembros o un sistema anular aromático de 5 miembros, que son no sustituidos o sustituidos con 1 a 4 radicales del grupo C₁-C₆-alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b o COR^a, en donde R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o

- en el caso de los alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos o los arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIa), R¹ y R^{1'} juntos pueden formar una cadena -CHR^c-CHR^d, una cadena -CHR^c-CH₂-CHR^d o un radical -C₆H₄-1,2-diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d, independientemente uno del otro, representan H o C₁-C₆-alquilo.

En otra modalidad se usan 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezcla de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa, en donde

- R¹, R^{1'}, independientemente uno del otro, representan C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₁₂-cicloalquilo, C₂-C₃₀-alqueno, C₃-C₁₂-cicloalqueno, arilo o heteroarilo, en donde los últimos 6 radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b, COR^a u OR^a, en donde R^a y R^b independientemente uno del otro representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo, preferentemente C₁-C₃₀-alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (iso-butilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosisilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo o triacontilo;

C₁-C₅-alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C₅-C₇-cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo, C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, en particular CF₃, C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁ o C₁₂F₂₅; o

C₃- a C₁₂-cicloalquilo, en particular ciclopentilo o ciclohexilo,

C₃- a C₁₂-cicloalquilo sustituido con C₁-C₆-alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo; C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;

C₂- a C₃₀-alqueno, en particular 2-propeno, 3-buteno, cis-2-buteno o trans-2-buteno, o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;

C₃- a C₁₂-cicloalqueno, en particular 3-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-ciclohexeno, 2,5-ciclohexadieno;

C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1

arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo;

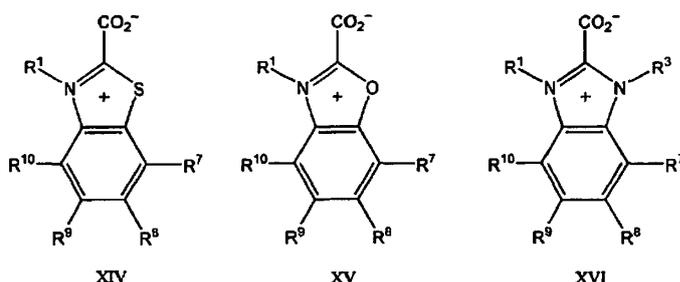
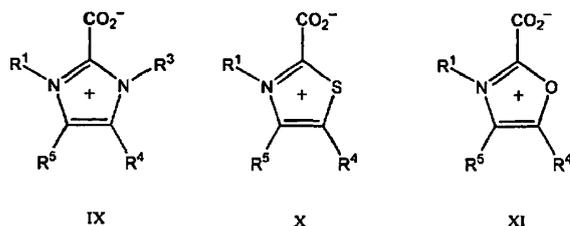
arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono sustituidos con uno a tres radicales C₁-C₆-alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo; o C₆F_(5-a)H_a con 0 ≤ a ≤ 5;

- R^3 es hidrógeno, así como los radicales mencionados para R^1 , preferentemente hidrógeno o los radicales mencionados preferentemente para R^1 ,
 - R^4 , R^5 son hidrógeno, halógeno, OR^a , COR^a , C_1 - C_{30} -alquilo, C_3 - C_{12} -cicloalquilo, C_2 - C_{30} -alquenilo, C_3 - C_{12} -cicloalquenilo, arilo o heteroarilo, en donde los últimos seis radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C_3 - C_7 -cicloalquilo, halógeno, OR^a , SR^a , NR^aR^b , $COOR^a$, $CO-NR^aR^b$, COR^a u OR^a , en donde R^a representa hidrógeno, C_1 - C_6 -haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo, preferentemente hidrógeno;
 - Halógeno;
 - C_1 - C_{30} -alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacotilo;
 - C_1 - C_5 -alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C_5 - C_7 -cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo, $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$, con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 , en particular CF_3 , C_2F_5 , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$ o $C_{12}F_{25}$; u OR^a , en particular metoxi o etoxi, o COR^b , en particular formilo o acetilo,
 - C_3 - a C_{12} -cicloalquilo, en particular ciclopentilo o ciclohexilo,
 - C_3 - a C_{12} -cicloalquilo sustituido con C_1 - C_6 -alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo;
 - $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ;
 - C_2 - a C_{30} -alquenilo, en particular 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo, o $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ;
 - C_3 - a C_{12} -cicloalquenilo, en particular 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo;
 - $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ,
 - arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo;
 - arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono sustituidos con uno a tres radicales C_1 - C_6 -alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo;
 - o $C_6F_{(5-a)}H_a$ con $0 \leq a \leq 5$;
 - o
 - dos radicales adyacentes de los radicales R^3 , R^4 , R^5 junto con los átomos anulares a los que están unidos forman un sistema anular de 5 miembros o un sistema anular aromático de 5 miembros, que son no sustituidos o sustituidos con 1 a 4 radicales del grupo C_1 - C_6 -alquilo, arilo, heteroarilo, C_3 - C_7 -cicloalquilo, halógeno, OR^a , SR^a , NR^aR^b , $COOR^a$, $CO-NR^aR^b$ o COR^a , en donde R^a y R^b , independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

45 En otra modalidad se usan 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezcla de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa,

 - en donde, en el caso de los alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos o los arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIa), R^1 y R^1 juntos pueden formar una cadena $-CHR^c-CHR^d$,
 - una cadena $-CHR^c-CH_2-CHR^d$ o un radical $-C_6H_4-1,2$ -diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d , independientemente uno del otro, representan H o C_1 - C_6 -alquilo.

55 En otra modalidad se usan 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia, en donde los 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos se selecciona preferentemente del grupo que tiene las siguientes estructuras:



donde los radicales R^7 a R^{10} tienen el siguiente significado: hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, arilo, heteroarilo, C_3 - C_7 -cicloalquilo, halógeno, $-OR^a$, $-SR^a$, $-NR^aR^b$, $-COOR^a$, $CO-NR^aR^b$ o $-COR^a$, en donde R^a y R^b , independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -haloalquilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo o ciclohexilo, y los radicales R^1 , R^4 a R^6 tienen los significados asignados anteriormente.

2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezcla de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa reaccionan con agua,

- 5 - en donde el agua se puede adicionar en cantidades equimolares o en exceso, con respecto a la suma del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático Ia y, si es apropiado, del alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIa. Usualmente, se adiciona una cantidad de 0.5 a 20 equivalentes en moles de agua, con respecto a la suma del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático y, si es apropiado, del alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático, preferentemente 2 a 5 equivalentes en moles de agua, en particular preferentemente 3 equivalentes en moles de agua.

Usualmente, los 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezclas de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa reaccionan con agua, a una temperatura de 30 °C a 350 °C, preferentemente 50 °C a 150 °C, en particular preferentemente 80 °C a 100 °C.

Por lo general, los 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezclas de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa reaccionan con agua, durante un período de 1 minuto a 7 días, preferentemente 3 horas a 2 días, en particular preferentemente 5 horas a 12 horas.

La reacción tiene lugar con una presión de 1 a 20 bar, preferentemente con la presión propia de la mezcla de reacción.

La reacción se puede llevar a cabo en forma pura o en presencia de un disolvente como un alcohol, en particular metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, un éter, como dietiléter o tetrahidrofurano, una dialquilformamida, como dimetilformamida, dietilformamida, una cetona, como acetona, metiletilcetona, un sulfóxido, como dimetilsulfóxido, o un nitrilo, como acetonitrilo, o una mezcla de ellos.

La reacción se puede llevar a cabo por lotes, de manera semicontinua o continua.

Usualmente la reacción se lleva a cabo mezclando cada uno de los reactivos. Ello tiene lugar de acuerdo con los métodos conocidos por los expertos, como por ejemplo remover o agitar.

Usualmente, el procesamiento se lleva a cabo eliminando parcialmente el agua, y/o eliminando parcial o completamente

el disolvente, mediante destilación, destilación al vacío, evaporación de película delgada, evaporación de trayecto corto, evaporación por rotación, secado por espray, ósmosis, per vaporación, separación con gas o vapor, descongelación, secado por congelación, adsorción química o física u otros métodos adecuados.

5 Es posible realizar la reacción o el procesamiento bajo una atmósfera de aire o vapor de agua o bajo una atmósfera de gas protector inerte, por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o argón.

10 En otra modalidad de la presente invención, la reacción del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático de fórmula Ia o de la mezcla de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático de fórmula Ia con alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIa se realiza en presencia de un catalizador, en donde ese catalizador no es un ácido de Brønsted o una base de Brønsted. Por lo regular, ese catalizador contiene al menos un elemento de los grupos 3. al 13. de la tabla periódica y/o del grupo de los lantánidos (número atómico 57 a 71), en donde ese catalizador no es un ácido de Brønsted o una base de Brønsted.

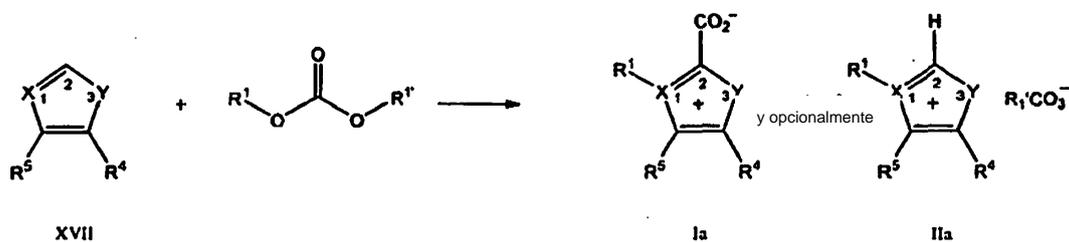
15 Ese catalizador puede estar presente en la mezcla de reacción, disuelto homogéneamente, suspendido, heterogéneamente como sólido o inmovilizado en un material portador.

20 Preferentemente, el catalizador contiene al menos un elemento seleccionado del grupo rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, titanio, circonio, vanadio, manganeso, escandio, cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobre, plata, aluminio, lantano, cerio, neodimio, samario, gadolinio, erbio y lutecio.

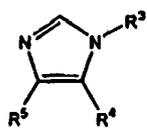
25 Usualmente se emplean de 0,000001 a 90 % molar, preferentemente de 0,001 a 10 % molar, en particular preferentemente 0,1 bis 1 % molar de catalizador basado en el carboxilato 1,3-heteroaromático de fórmula Ia o la suma del carboxilato 1,3-heteroaromático de fórmula Ia con alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIa.

Los catalizadores son o pueden fabricarse a partir de productos químicos de uso comercial.

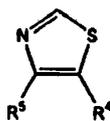
30 Los compuestos de las fórmulas Ia y IIa se obtienen mediante la reacción de un 1,3-heteroaromático de las fórmulas XVII y/o XVIII, en donde los radicales X, Y, Z, y R⁴ a R⁶, tienen el significado que tienen en la fórmula Ia, con un carbonato alquilo o arilo R¹OCOOR^{1'}, en donde los radicales R¹ y R^{1'} tienen el significado ya descrito anteriormente.



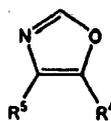
Se prefieren los 1,3-heteroaromáticos que tienen las siguientes estructuras, en donde los significados de los radicales R³ a R¹⁰ son los definidos anteriormente:



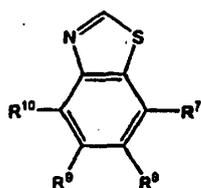
XIX



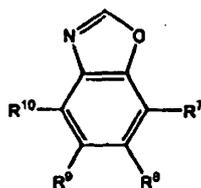
XX



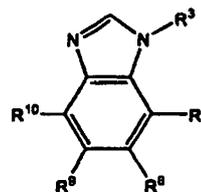
XXI



XXIV



XXV



XXVI

- El 1,3-heteroaromático (XVII) y el dialquilcarbonato y/o diarilcarbonato y/o alquilarilcarbonato R^1OCOOR^1 reaccionan en una relación molar de 0.1 a 20 equivalentes en moles de R^1OCOOR^1 con respecto al compuesto XVII, preferentemente 0.5 a 5 equivalentes en moles, en particular preferentemente 0.8 a 2 equivalentes en moles, muy en particular preferentemente 0.95 a 1.2 equivalentes en moles.
- La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 350 °C, preferentemente 50 °C a 200 °C, en particular preferentemente 80 °C a 160 °C, muy en particular preferentemente 60 °C a 130 °C.
- La reacción tiene una duración de 1 minuto a 14 días, preferentemente 3 horas a 5 días, en particular preferentemente 6 horas a 24 horas.
- La reacción tiene lugar con una presión de 1 a 50 bar, preferentemente con la presión propia de la mezcla de reacción.
- La reacción se puede llevar a cabo en forma pura o en presencia de un disolvente como un alcohol, en particular metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, un éter, como dietiléter o tetrahidrofurano, una dialquilformamida, como dimetilformamida, dietilformamida, una cetona, como acetona, metiletilcetona, un sulfóxido, como dimetilsulfóxido, o un nitrilo, como acetonitrilo, o una mezcla de ellos.
- La reacción se puede llevar a cabo por lotes, de manera semicontinua o continua.
- Usualmente la reacción se lleva a cabo mezclando cada uno de los reactivos. Ello tiene lugar de acuerdo con los métodos conocidos por los expertos, como por ejemplo remover o agitar.
- Usualmente, el procesamiento se lleva a cabo eliminando parcial o completamente el disolvente y/o el educto XVII no usado y/o el educto R^1OCOOR^1 no usado mediante destilación, destilación al vacío, evaporación de película delgada, evaporación de trayecto corto, evaporación por rotación, secado por spray, ósmosis, per vaporación, separación con gas o vapor, descongelación, secado por congelación, adsorción química o física u otros métodos adecuados.
- El educto XVII no usado también se puede eliminar mediante extracción con un disolvente, por ejemplo, un hidrocarburo como el pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, petroléter, bencina, diesel, bencol, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, éter como dietiléter, tetrahidrofurano, éster como etilacetato, metilacetato, hidrocarburos clorados como cloroformo, diclorometano, o una mezcla de ellos, en donde adicionalmente se puede adicionar un disolvente auxiliar tal como un alcohol, en particular metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, un éter, como dietiléter o tetrahidrofurano, una dialquilformamida, como dimetilformamida, dietilformamida, una cetona, como acetona, metiletilcetona, un sulfóxido, como dimetilsulfóxido, o un nitrilo, como acetonitrilo, o una mezcla de ellos.
- Es posible realizar la reacción o el procesamiento bajo una atmósfera de aire o vapor de agua o bajo una atmósfera de gas protector inerte, por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o argón.
- En una modalidad de la presente invención, la mezcla de reacción se procesa y finalmente el 2-carboxilato 1,3-

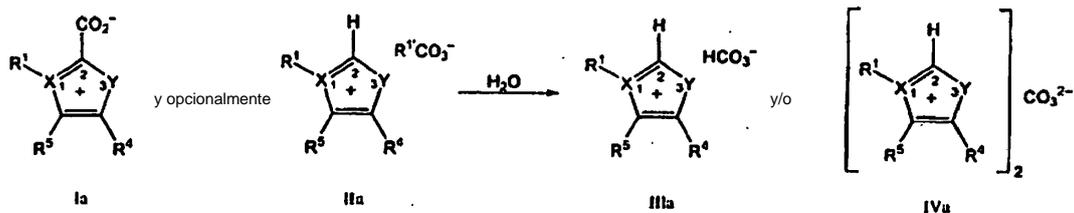
heteroaromático de fórmula Ia o la mezcla de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático con alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIa así obtenido reacciona con agua.

5 En otra modalidad de la presente invención, la mezcla de reacción no se procesa, o solo se elimina una parte del alcohol formado por la reacción o en caso de que se procese en un disolvente, solo se elimina una parte del disolvente, y luego esa mezcla de reacción se trata directamente con agua.

10 Además se descubrió que las mezclas de hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIIa y/o carbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IVa con agua son estables al almacenamiento. Esas mezclas contienen por lo general 0.5 a 10, preferentemente 0.9 a 2.0 equivalentes en moles de agua. La preparación de las mezclas se lleva a cabo mediante la adición de la cantidad deseada de agua a los compuestos aislados de fórmula IIIa y/o IVa o interrumpiendo la eliminación del agua durante el procesamiento de la mezcla de reacción, cuando se alcanza el contenido de agua deseado.

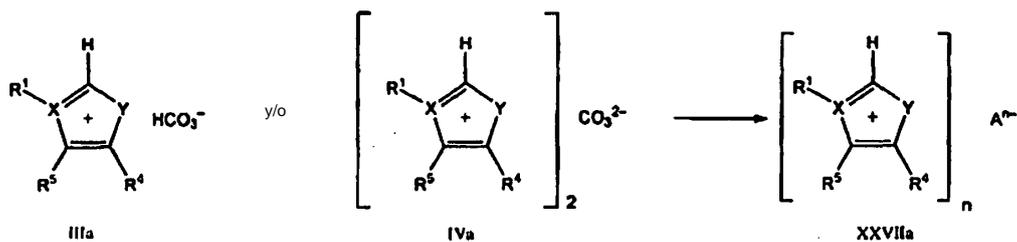
15 Además, la presente invención se refiere a un método para la preparación de compuestos de fórmula XXVIIa, en donde A^{n-} ($n > 0$) representa a todos los aniones, que se describen en forma de ácidos de Brønsted H_nA conjugado, estable o metaestable, de los correspondientes anhídridos de ácido de los ácidos de Brønsted H_nA , así como todas las sales [catión^{m+}]_n[Aⁿ⁻]_m ($m > 0$) cuyo producto de solubilidad es mayor que el producto de solubilidad [catión^{m+}][HCO₃]_m y/o [catión^{m+}]₂[CO₃²⁻]_m, en donde en un paso A el carboxilato 1,3-heteroaromático de fórmula Ia o una mezcla de carboxilato 1,3-heteroaromático de fórmula Ia y alquilcarbonato 1,3-heteroaromático o arilcarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIa reacciona con agua.

Paso A:



y luego, el hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIIa y/o carbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IVa así obtenidos reaccionan en un paso B con el compuesto de fórmula XXVIIa.

Paso B:



25 La preparación de los compuestos de fórmula XXVIIa a partir de hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIIa y/o carbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IVa se puede llevar a cabo de la siguiente manera:

Intercambio de aniones mediante reacción con un ácido de Brønsted:

30 El anión [Aⁿ⁻] deseado se introduce preferentemente mediante la reacción del hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIIa y/o carbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IVa con el ácido de Brønsted H_nA conjugado con el anión

[Aⁿ⁻], liberándose dióxido de carbono. Esa reacción es extremadamente variada, rápida, sencilla y eficiente y no produce desechos sólidos o líquidos.

Intercambio de aniones mediante metátesis.

5

Alternativamente a la reacción preferida con el ácido de Brønsted H_nA, también se puede llevar a cabo una metátesis, en donde el hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IIa y/o el carbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IVa reaccionan con una sal metálica [catión^{m+}]_n[Aⁿ⁻]_m = [M^{m+}]_n[Aⁿ⁻]_m, en donde el catión de la sal metálica M^{m+} con el hidrogenocarbonato o el carbonato forma hidrogenocarbonato de M^{m+} o carbonato de M^{m+} poco soluble, que precipita y se elimina mediante filtración, de manera que se quede y se pueda aislar el compuesto iónico deseado de fórmula XXVIIa. Los metales M^{m+} típicos son, por ejemplo, calcio, magnesio, cinc, manganeso, etc. Esa reacción se lleva a cabo casi cuantitativamente en solución acuosa.

10

Intercambio de aniones mediante intercambio de iones líquidos.

15

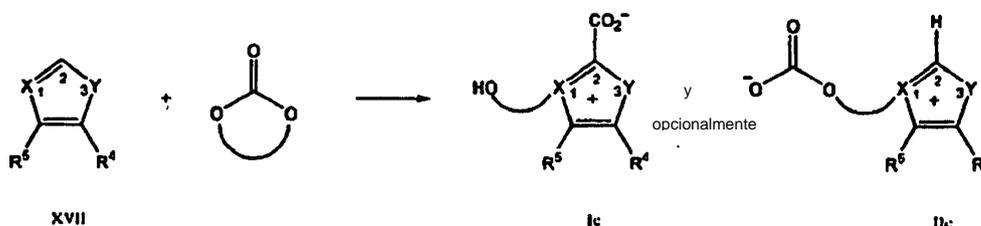
Otra posibilidad consiste en la reacción de un hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático de cadena larga de fórmula IIIa y/o carbonato 1,3-heteroaromático de fórmula IVa con una cadena C₄ a C₃₀, preferentemente C₆ a C₁₆, en particular preferentemente C₈- a C₁₂-alquilo, que opcionalmente puede ser ramificada, funcionalizada o sustituida, con una sal [catión^{m+}]_n[Aⁿ⁻]_m, en donde el catión^{m+} no forma ningún hidrogenocarbonato y/o carbonato poco soluble; se produce una reacción de intercambio iónico y se separa XXVIIa no soluble en agua, mientras que el hidrogenocarbonato M^{m+} o carbonato M^{m+} queda totalmente o parcialmente en la solución. Usualmente, M^{m+} es un catión metálico que no forma ningún hidrogenocarbonato y/o carbonato poco soluble, como el sodio o el potasio, o un catión orgánico como N⁺R^eR^fR^gR^h, P⁺R^eR^fR^gR^h, S⁺R^eR^fR^g, en donde R^e, R^f, R^g y R^h independientemente uno del otro representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo, ciclohexilo. Típicamente, esa reacción se logra con una pluralidad de aniones Aⁿ⁻, que por lo regular son siempre esencialmente no polares como el anión de hidrogenocarbonato o de carbonato.

20

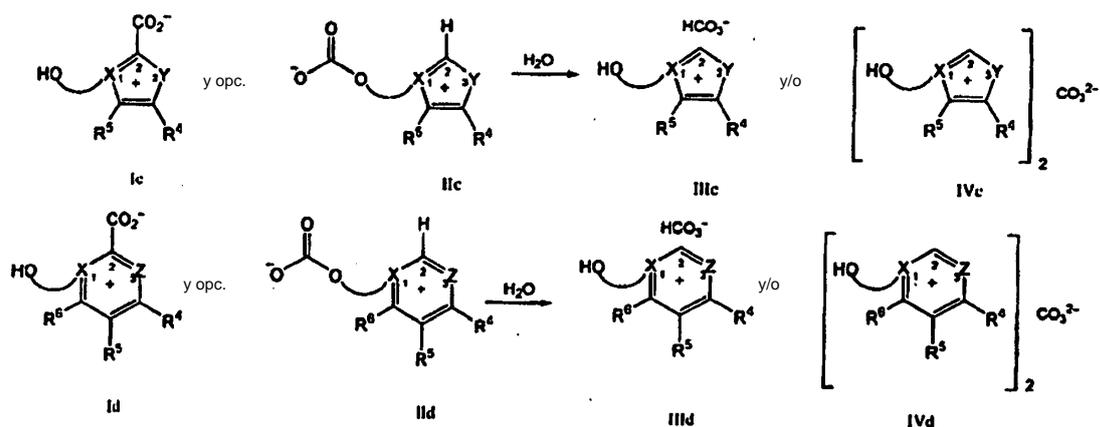
25

Además la presente invención se refiere a un método para la preparación de carboxilatos 1,3-heteroaromáticos hidroxi-1-alquilo o hidroxiarilo sustituidos de fórmula Ia, así como a un método para la preparación de hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos hidroxi-1-alquilo o hidroxiarilo sustituidos de fórmula IVa, caracterizado porque se reacciona un 1,3-heteroaromático de fórmula XVII con un carbonato cíclico de fórmula R¹OCOOR¹.

30



35 donde  representa un radical -CHR^c-CHR^d, -CHR^c-CH₂-CHR^d o -C₆H₄-1,2-diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d independientemente uno de otro representan H o C₁-C₆-alquilo y los radicales X, Y, Z y R⁴ a R⁶ tienen los significados descritos anteriormente, y opcionalmente a continuación el carboxilato 1,3-heteroaromático hidroxi-1-alquilo o hidroxiarilo sustituido de fórmula Ic y/o Id y el carboxilato 1,3-heteroaromático hidroxi-1-alquilo o hidroxiarilo sustituido de fórmula IIc /o IId formado opcionalmente se hidrolizan con agua.



Las condiciones para la reacción son válidas de manera análoga para las modalidades descritas anteriormente. Preferentemente se usan como carbonatos cíclicos, el carbonato de etileno CAS 96-49-1, carbonato de 1,2-propileno CAS 108-32-7 o carbonato de 1,3-propileno CAS 2453-03-4. Además, los correspondientes 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos Ic y/o Id, carbonatos 1,3-heteroaromáticos IVc y/o IVd e hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos IIIc y/o IIIId son nuevos.

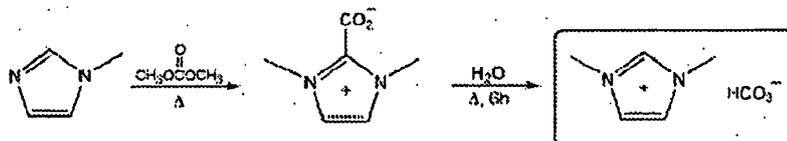
La invención se refiere además a todos los 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos Ia, hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos IIIa, carbonatos 1,3-heteroaromáticos IVa o mezclas de ellos, que son preparados de acuerdo con el método de la invención.

Ejemplos:

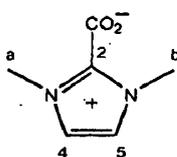
A continuación se describirá más detalladamente la invención mediante ejemplos típicos. Los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H ($^1\text{H-NMR}$) se miden en un Bruker Avance DPX 400 en $\text{d}^6\text{-DMSO}$ y D_2O , las determinaciones del contenido con NMR se abrevian como G(NMR). Los espectros de masa de ionización con electroespray (ESI-MS) se miden en un Bruker Esquire 3000 en solución acuosa-metanólica de modo positivo y negativo, las determinaciones del contenido acidimétrico, abreviadas como G(T), se llevan a cabo con un Metrohm Basic Titrimo 794 con ácido clorhídrico 1N montado. La masa molar relativa se abrevia con "Mr" y se indica en g/mol, el equivalente en moles se abrevia con "equiv.". Todos los químicos de partida son obtuvieron de Sigma-Aldrich.

a. Hidrólisis de 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilato a 1,3-dimetilimidazol-hidrogenocarbonato:

A continuación se mostrará, tomando como ejemplo los 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilatos, que la hidrólisis de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos puros sin adición de catalizadores ácidos o básicos o de otras sustancias auxiliares da lugar al hidrogenocarbonato 1,3-heteroaromático deseado, en este caso el 1,3-dimetilimidazol-hidrogenocarbonato:

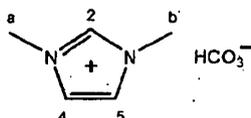


Preparación de 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilato: 41 g de 1-metilimidazol (CAS 616-47-7; 0,5mol) se mezclaron con 90 g de dimetilcarbonato (CAS 616-38-6; 2,0 equiv.) y 50 g de metanol y se sometieron a reflujo durante 5 días. El disolvente y el dimetilcarbonato se eliminó al vacío, el residuo se secó a alto vacío y se aislaron 68,6 g (98 % de la teoría) de una sustancia blanca y cristalina, que no reacciona con ácido clorhídrico 1N bajo emisión de CO_2 , no se puede analizar de manera acidimétrica y, por tanto, no contiene ningún 1,3-dimetilimidazol hidrogenocarbonato, metilcarbonato o carbonato libre.



Fórmula molecular: $C_6H_8N_2O_2$; $M_r = 140,1$ g/mol; 1H -NMR (valores δ , 400MHz, D_2O): 3,903 (6H, s: H_a , H_b); 7,286 (2H, s: H_4 , H_5); ESI-MS (modo +, m/z): 140,1 (M^+); 163,0 (M^+Na^+); G(T): no se puede titular porque la sustancia no es activa al pH; no es detectable ningún carbonato, porque no hay ningún consumo.

- 5 Hidrólisis de 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilato: 40 g (0,286mol) de 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilatos se disolvieron en 20 ml de agua (4,0 equiv.) y se calentaron durante 6 horas a 80 °C. La solución enfriada contiene exclusivamente la sustancia 1,3-dimetilimidazol-hidrogenocarbonato:

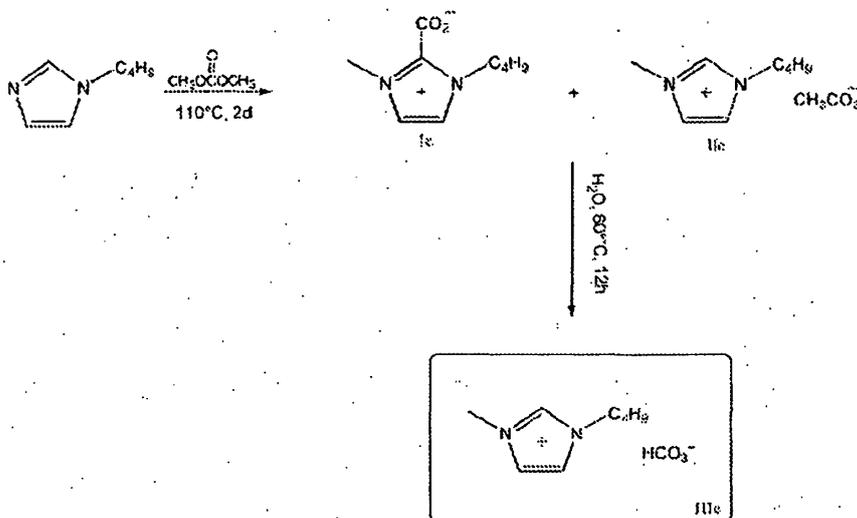


- 10 Fórmula molecular: $C_6H_{10}N_2O_3$; $M_r = 158,2$ g/mol; 1H -NMR (valores δ , 400 MHz, D_2O): 3,792 (6H, s: H_a , H_b); 7,319 (2H, d, $J_{4,2}$ y $J_{5,2}$ no observable, debido a que se intercambia H_2 con D_2O : H_4 , H_5); 8,550 (señal radical del H_2 no intercambiable con D); HCO_3^- : no observable; ESI-MS (modo +, m/z): 97,1 (K^+); (modo -, m/z): 61,0 (A); G(T): 75,03 % en solución luego de la hidrólisis, que se corresponde con el 99,5 % calculado como el sólido aislado.

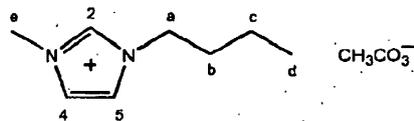
- 15 Debido a que la sustancia inicial 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilato no se puede titularse (y por tanto no se puede medir en una titulación acidimétrica) y el contenido de 1,3-dimetilimidazol-hidrogenocarbonato calculado como sólido es de 99,5 %, el 1,3-dimetilimidazol-2-carboxilato se transformó casi cuantitativamente.

b. Preparación de 1-butil-3-metilimidazol-hidrogenocarbonato (BMIM- HCO_3):

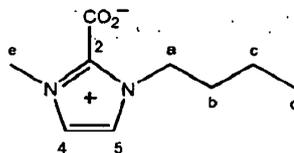
- 20 Tomando como ejemplo la preparación de BMIM- HCO_3 a partir de 1-butilimidazol se describirá aquí una síntesis típica de hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos:



Etapa 1 – Metilación del 1-butilimidazol: 1200 g de 1-butilimidazol (CAS 4316-42-1, 9,66 mol), 1050 g de dimetilcarbonato (CAS 616-38-6; 1,2 equiv.) y 1125 g de metanol (33 % de la mezcla de reacción) se volvieron inertes en un reactor a presión con argón y se calentaron durante 2 días a 110 °C mientras se mezclaban; para ello típicamente se ajusta una presión de aproximadamente 10 bar. Se extrajo una muestra y se liberó al vacío del metanol y del dimetilcarbonato excedente. La caracterización de esa muestra dio como resultado dos sustancias en el contenido, 1-butil-3-metilimidazol-2-carboxilato (Ie) y 1-butil-3-metilimidazol-metilcarbonato (IIf), en una relación de masa de aproximadamente 2 : 1, así como un volumen de la reacción prácticamente cuantitativo:

**1-butil-3-metilimidazol- metilcarbonato**

5 Fórmula molecular: C₁₀H₁₈N₂O₂; M_r = 214,1g/mol; ¹H-NMR (valores δ, 400MHz, d⁶-DMSO): 0,877 (3H, t, J_{d,c}=7,58Hz: H_d); 1,245 (2H, tq, J_{c,b}=7,54Hz, J_{c,d}=7,58Hz: H_c); 1,765 (2H, tt, J_{b,c}=7,54Hz, J_{b,a}=7,33Hz: H_b); 3,168 (3H, s: CH₃CO₃⁻); 3,859 (3H, s: H_e); 4,171 (2H, t, J_{a,b}=7,33Hz: H_a); 7,727 (1H, t, J_{4,5}=J_{4,2}=1,77Hz, parte B de un sistema ABX: H₄^{*}); 7,795 (1H, t, J_{5,4}=J_{5,2}=1,77Hz, parte A de un sistema ABX: H₅^{*}); 9,292 (1H, t, J_{2,4}=J_{2,5}=1,77Hz, parte X de un sistema ABX: H₂); *Orden intercambiable; ESI-MS (modo +, m/z): 139,1(K⁺); (modo -, m/z): 75,0 (A⁻); G(T): 65,2 %; G(NMR): 65 %

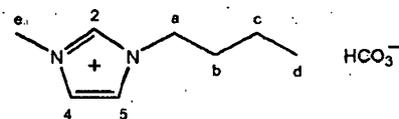
**1-butil-3-metilimidazol-2-carboxilato**

10 Fórmula molecular: C₉H₁₄N₂O₂; M_r = 182,1 g/mol; ¹H-NMR (valores δ, 400MHz, d⁶-DMSO): 0,879 (3H, t, J_{d,c}=7,33Hz: H_d); 1,240 (2H, tq, J_{c,b}=7,58Hz, J_{c,d}=7,33Hz: H_c); 1,707 (2H, tt, J_{b,c}=7,58Hz, J_{b,a}=7,33Hz: H_b); 3,945 (3H, s: H_e); 4,447 (2H, t, J_{a,b}=7,33Hz: H_a); 7,553 (1H, d, J_{4,5}=1,77Hz, parte B de un sistema AB: H₄^{*}); 7,610 (1H, d, J_{5,4}=1,77Hz, parte A de un sistema AB: H₅^{*}); *Orden intercambiable; ESI-MS (modo +, m/z): 182,1 (M^{*}); G(T): no se puede titular, porque no es activo al pH

Etapa 2 – Hidrólisis a 1-butil-3-metilimidazol-hidrogenocarbonato:

15 Luego de que la mezcla de reacción de la etapa 1, que contiene las dos sustancias (Ie) y (Ile), se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se eliminó gran parte del metanol, se adicionó 1 litro de agua (5,7 equiv.) Después se agitó a 80 °C durante un período de 12 horas. Luego del enfriamiento se obtuvieron 2985 g de una solución acuosa, de color ligeramente amarillo con un contenido de 63,8 % BMIM-HCO₃ (98,5 % de la teoría). Se extrajo una muestra preparada de agua al vacío para la caracterización:

20

**1-butil-3-metilimidazol-metilcarbonato**

Fórmula molecular: C₉H₁₆N₂O₃; M_r = 200,2 g/mol; ¹H-NMR (valores δ, 400MHz, d⁶-DMSO): 0,902 (3H, t, J_{d,c}=7,33Hz: H_d); 1,246 (2H, tq, J_{c,b}=7,58Hz, J_{c,d}=7,33Hz: H_c); 1,766 (2H, tt, J_{b,c}=7,58Hz, J_{b,a}=7,33Hz: H_b); 3,858 (3H, s: H_e); 4,171 (2H, t, J_{a,b}=7,33Hz: H_a); 7,716 (1H, t, J_{4,5}=J_{4,2}=1,77Hz, parte B de un sistema ABX: H₄^{*}); 7,787 (1H, t, J_{5,4}=J_{5,2}=1,77Hz, parte A de un sistema ABX: H₅^{*}); 9,292 (1H, t, J_{2,4}=J_{2,5}=1,77Hz, parte X de un sistema ABX: H₂); HCO₃⁻: no observable; *Orden intercambiable; ESI-MS (modo +, m/z): 139,1(K⁺); (modo -, m/z): 61,0 (A⁻); G(T) de la mezcla de reacción: 63,8 % (98,5 % d. Th.); G(T) de la sustancia sólida aislada: 99,0 % (la sustancia sólida aislada se pesó y se volvió a hidrolizar antes de la titulación).

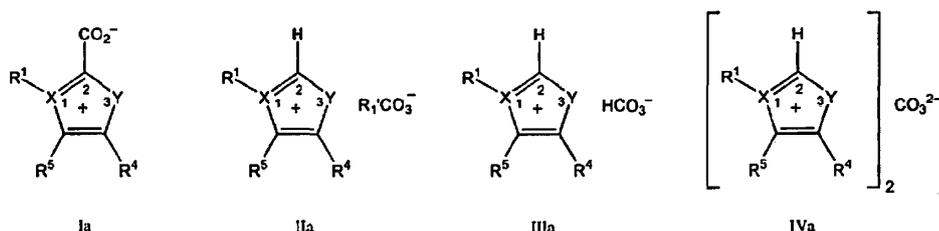
REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIIa y/o carbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IVa,

5 **caracterizado porque**

2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula Ia o mezclas de 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos con alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos de fórmula IIa se hidrolizan con agua a hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos y/o carbonatos 1,3-heteroaromáticos,

- 10 - en donde esa hidrólisis se lleva a cabo en ausencia de ácidos de Brønsted o bases de Brønsted,
 - en donde los 2-carboxilatos 1,3-heteroaromáticos (Ia), los alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos o arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIa), los hidrogenocarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIIa) y los carbonatos 1,3-heteroaromáticos (IVa) tienen la siguiente estructura general:



- 15 - en donde X es nitrógeno (N) y Y es oxígeno (O), azufre (S) o un grupo N-R³ o P-R³,
 - en donde los radicales R¹, R¹ y R³, independientemente uno del otro, son radicales alquilo lineales, cíclicos, ramificados, saturados o insaturados, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono- o policíclicos y R³ puede ser adicionalmente hidrógeno,
 - en donde los radicales R⁴ y R⁵, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, halógeno, nitro, -SO₃H, -COOH, -OPO₂HR^a, -OPO₃R^aH, -OSO₃H y las sales de los últimos cinco radicales, sulfatos, -OSO₃R^a, -SO₃R^a, -CO₂R^a, -OPO₂R^aR^b, -O-R^a, -SR^a, -NR^aR^b, -CONR^aR^b o -SO₂NR^aR^b o radicales alquilo lineales, cíclicos, ramificados, saturados o insaturados, opcionalmente sustituidos, radicales aromáticos o heteroaromáticos mono- o policíclicos, opcionalmente sustituidos, y R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆ alquilo, C₁-C₆ haloalquilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o
 20 - en donde dos radicales adyacentes de los radicales R³, R⁴, R⁵ junto con los átomos anulares a los que están unidos forman un sistema anular cíclico o aromático, opcionalmente sustituido, o
 - en el caso de los alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos o los arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIa), R¹ y R¹ juntos forman una cadena -CHR^c-CHR^d, una cadena -CHR^c-CH₂-CHR^d o un radical -C₆H₄-1,2-diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d, independientemente uno del otro, representan H o C₁-C₆ alquilo;
 - en donde en los compuestos Ia, IIa, IIIa, IVa, independientemente uno del otro, N puede reemplazar un elemento estructural seleccionado del grupo C-R⁴ y C-R⁵,

en donde

- 35 - R¹, R¹, independientemente uno del otro representan C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₁₂-cicloalquilo, C₂-C₃₀-alquenoilo, C₃-C₁₂- cicloalquenoilo, arilo o heteroarilo, en donde los últimos seis radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b, COR^a u OR^a, en donde R^a representa hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo o ciclohexilo, preferentemente C₁-C₃₀-alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (iso-butilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosisilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacontilo;
 C₁-C₅-alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C₅-C₇-cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo, C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, en particular CF₃, C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁ o C₁₂F₂₅; o

- C₃ a C₁₂-cicloalquilo, en particular, por ejemplo, ciclopentilo o ciclohexilo, C₃ a C₁₂-cicloalquilo sustituido con C₁-C₆-alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo,
- 5 C_nF_{2(n-a)-b}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;
- C₂ a C₃₀-alqueno, en particular 2-propeno, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo, o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;
- C₃- a C₁₂-cicloalqueno, en particular 3-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-ciclohexeno, 2,5-ciclohexadieno;
- 10 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo; arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, sustituidos con uno a tres radicales C₁-C₆-alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo;
- 15 o C₆F_(5-a)H_a, con 0 ≤ a ≤ 5;
- R³ representan hidrógeno, así como los radicales mencionados para R¹, preferentemente hidrógeno o los radicales mencionados para R¹,
 - R⁴, R⁵ representan hidrógeno, halógeno, OR^a, COR^a, C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₁₂-cicloalquilo, C₂-C₃₀-alqueno, C₃-C₁₂-cicloalqueno, arilo o heteroarilo, en donde los últimos seis radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b, COR^a u OR^a, en donde R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo; preferentemente hidrógeno;
- 20 halógeno;
- C₁-C₃₀-alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacontilo;
- 25 C₁-C₅-alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C₅-C₇-cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo,
- 30 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, en particular CF₃, C₂F₅, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁ o C₁₂F₂₅; u
- 35 OR^a, en particular metoxi o etoxi, o
- COR^a, en particular formilo o acetilo,
- 40 C₃ a C₁₂-cicloalquilo, en particular ciclopentilo o ciclohexilo,
- C₃ a C₁₂-cicloalquilo sustituido con C₁-C₆-alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo, por ejemplo;
- 45 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;
- C₂ a C₃₀-alqueno, en particular 2-propeno, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo, o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;
- C₃- a C₁₂-cicloalqueno, en particular 3-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-ciclohexeno, 2,5-ciclohexadieno;
- 50 C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1, arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo;
- arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, sustituidos con uno a tres radicales C₁-C₆-alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo;
- 55 o C₆F_(5-a)H_a, con 0 ≤ a ≤ 5;
- dos radicales adyacentes de los radicales R³, R⁴, R⁵ junto con los átomos anulares a los que están unidos forman un sistema anular de 5 miembros o un sistema anular aromático de 5 miembros, que son no sustituidos o sustituidos con 1 a 4 radicales del grupo C₁-C₆-alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b o COR^a, en donde R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo, o
- 60

- en el caso de los alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos o los arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIa), R^1 y R^1 juntos pueden formar una cadena $-CHR^c-CHR^d$, una cadena $-CHR^c-CH_2-CHR^d$ o un radical $-C_6H_4-1,2$ -diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d , independientemente uno del otro, representan H o C_1-C_6 -alquilo.

5 **2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque**

- R^1 , R^1 , independientemente uno del otro representan C_1-C_{30} -alquilo, C_3-C_{12} -cicloalquilo, C_2-C_{30} -alqueno, C_3-C_{12} -cicloalqueno, arilo o heteroarilo, en donde los últimos seis radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C_3-C_7 -cicloalquilo, halógeno, OR^a , SR^a , NR^aR^b , $COOR^a$, $CO-NR^aR^b$, COR^a u OR^a , en donde R^a y R^b , independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C_1-C_6 -alquilo, C_1-C_6 -haloalquilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo o ciclohexilo, preferentemente C_1-C_{30} -alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (iso-butilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacontilo; C_1-C_5 -alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C_5-C_7 -cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo, $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$, con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 , en particular CF_3 , C_2F_5 , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$ o $C_{12}F_{25}$; o C_3 - a C_{12} -cicloalquilo, en particular ciclopentilo o ciclohexilo, C_3 - a C_{12} -cicloalquilo sustituido con C_1-C_6 -alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo; por ejemplo $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ; C_2 - a C_{30} -alqueno, en particular 2-propeno, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo, o $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ; C_3 - a C_{12} -cicloalqueno, en particular 3-ciclopenteno, 2-ciclohexeno, 3-ciclohexeno, 2,5-ciclohexadieno; $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 , arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo; arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono sustituidos con uno a tres radicales C_1-C_6 -alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo; o $C_6F_{(5-a)}H_a$, con $0 \leq a \leq 5$;
- R^3 representa hidrógeno, así como los radicales mencionados para R^1 , preferentemente hidrógeno o los radicales mencionados preferentemente para R^1 ;
- R^4 , R^5 representan hidrógeno, halógeno, OR^a , COR^a , C_1-C_{30} -alquilo, C_3-C_{12} -cicloalquilo, C_2-C_{30} -alqueno, C_3-C_{12} -cicloalqueno, arilo o heteroarilo, en donde los últimos seis radicales pueden contener uno o más radicales halógeno y/o 1 a 3 radicales seleccionados del grupo alquilo, arilo, heteroarilo, C_3-C_7 -cicloalquilo, halógeno, OR^a , SR^a , NR^aR^b , $COOR^a$, $CO-NR^aR^b$, COR^a u OR^a , en donde R^a representa hidrógeno, C_1-C_6 -alquilo, C_1-C_6 -haloalquilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo o ciclohexilo; preferentemente hidrógeno; halógeno; C_1-C_{30} -alquilo, en particular metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (terc-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo o triacontilo;
- C_1-C_5 -alquilo, opcionalmente sustituido con fenilo o C_5-C_7 -cicloalquilo, en particular fenilmetilo (bencilo), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo o 3-ciclohexilpropilo, $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$, con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 , en particular CF_3 , C_2F_5 , C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$ o $C_{12}F_{25}$; u OR^a , en particular metoxi o etoxi,

COR^a, en particular formilo o acetilo,

C₃ a C₁₂-cicloalquilo, en particular ciclopentilo o ciclohexilo,

C₃ a C₁₂-cicloalquilo sustituido con C₁-C₆-alquilo, en particular 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo o 4-metil-1-ciclohexilo, por ejemplo;

C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;

C₂- a C₃₀-alqueno, en particular 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo o trans-2-butenilo, o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1;

C₃- a C₁₂-cicloalqueno, en particular 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo; C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1,

arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono, en particular fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo o 4-piridinilo;

arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono sustituidos con uno a tres radicales C₁-C₆-alquilo o fenilo, en particular 2-metilfenilo (2-tolilo), 3-metilfenilo (3-tolilo), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo o 4-fenilfenilo;

o C₆F_(5-a)H_a con 0 ≤ a ≤ 5;

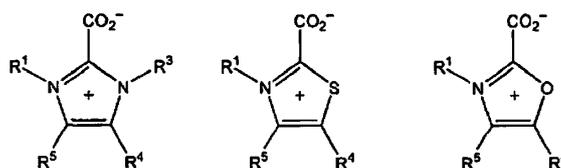
o

- dos radicales adyacentes de los radicales R³, R⁴, R⁵ junto con los átomos anulares a los que están unidos forman un sistema anular de 5 miembros o un sistema anular aromático de 5 miembros, que son no sustituidos o sustituidos con 1 a 4 radicales del grupo C₁-C₆-alquilo, arilo, heteroarilo, C₃-C₇-cicloalquilo, halógeno, OR^a, SR^a, NR^aR^b, COOR^a, CO-NR^aR^b o COR^a, en donde R^a y R^b, independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-haloalquilo, fenilo, bencilo, tolilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el caso de los alquilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos o los arilcarbonatos 1,3-heteroaromáticos (IIa), R¹ y R¹ juntos forman una cadena -CHR^c-CHR^d, una cadena -CHR^c-CH₂-CHR^d o un radical -C₆H₄-1,2-diilo opcionalmente sustituido, en donde R^c y R^d, independientemente uno del otro, representan H o C₁-C₆-alquilo.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 3, **caracterizado porque** el 2-carboxilato 1,3-heteroaromático Ia o una mezcla de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático y alquilcarbonato 1,3-heteroaromático IIa o de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático Ia y arilcarbonato 1,3-heteroaromático IIa se hidroliza con una cantidad de 0.5 a 20 equivalentes en moles de agua, con respecto a la suma del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático y, si es apropiado, de alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o de arilcarbonato 1,3-heteroaromático, preferentemente de 2 a 5 equivalentes en moles de agua, en particular preferentemente 3 equivalentes en moles de agua, a una temperatura de 30 °C a 350 °C, preferentemente 50 °C a 150 °C, en particular preferentemente 80 °C a 100 °C, durante un período de 1 minuto a 7 días, preferentemente 3 horas a 2 días, en particular preferentemente 5 horas a 12 horas.

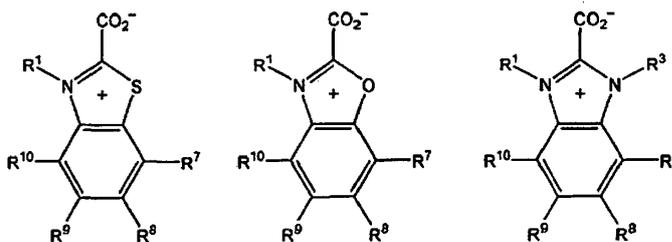
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el 2-carboxilato 1,3-heteroaromático se selecciona del grupo con las siguientes estructuras:



IX

X

XI



XIV

XV

XVI

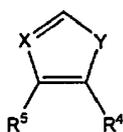
en donde los radicales R^7 a R^{10} representan lo siguiente: hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, arilo, heteroarilo, C_3 - C_7 -cicloalquilo, halógeno, $-OR^a$, $-SR^a$, $-NR^aR^b$, $-COOR^a$, $CO-NR^aR^b$ o $-COR^a$, en donde R^a y R^b , independientemente uno del otro, representan hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -haloalquilo, fenilo, bencilo, toliilo, ciclopentilo o ciclohexilo, y los radicales R^1 , R^4 a R^6 tienen los significados asignados anteriormente.

5

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5, **caracterizado porque** el 2-carboxilato 1,3-heteroaromático Ia o la mezcla de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático y alquilcarbonato 1,3-heteroaromático IIa o de 2-carboxilato 1,3-heteroaromático Ia y arilcarbonato 1,3-heteroaromático IIa se producen haciendo reaccionar un compuesto aromático 1-3-heterocíclico con un dialquilcarbonato o diarilcarbonato o alquiaril carbonato R^1OCOOR^1 ,

10

- en donde el compuesto aromático 1,3-heterocíclico es:

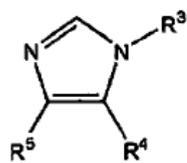


XVII

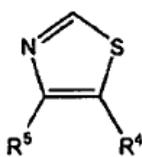
En donde X, Y y los radicales R^4 y R^5 tienen los significados asignados en las reivindicaciones 1 a la 6.

15

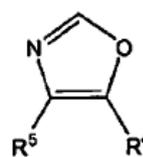
7. El método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el compuesto aromático 1,3-heterocíclico se selecciona del siguiente grupo:



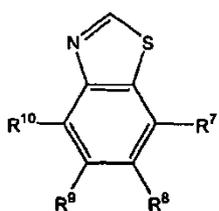
XIX



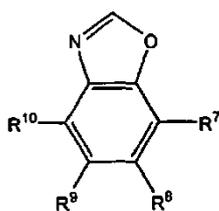
XX



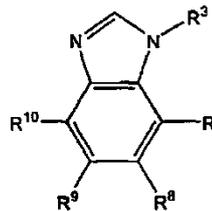
XXI



XXIV



XXV



XXVI

20

en donde los radicales R^3 y R^{10} tienen los significados asignados en las reivindicaciones 1 a la 5.

25

8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 7, **caracterizado porque** el dialquilcarbonato o diarilcarbonato o alquiarilcarbonato R^1OCOOR^1 es carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno o carbonato de 1,3-propileno.

30

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 8, **caracterizado porque** la hidrólisis del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático (Ia) o de una mezcla del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático con alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático (IIa) se lleva a cabo de forma pura o en presencia de un disolvente auxiliar, preferentemente un alcohol, en particular metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, un éter, una dialquilformamida, una cetona, un sulfóxido o de un nitrilo.

- 5
10
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a la 9, **caracterizado porque** la hidrólisis del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático (Ia) o de una mezcla del 2-carboxilato 1,3-heteroaromático con alquilcarbonato 1,3-heteroaromático y/o arilcarbonato 1,3-heteroaromático (IIa) se lleva a cabo de forma pura o en presencia de un disolvente auxiliar, preferentemente de un alcohol, en particular metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, o éteres, dialquilformamidas, cetonas, sulfóxidos o nitrilos, y la reacción del compuesto aromático 1,3-heterocíclico (XVII, XIX a XXI, XXIV a XXVI) se lleva a cabo con un dialquilcarbonato, diarilcarbonato o alquilarilcarbonato R^1OCOOR^1 de forma pura o en presencia de un disolvente auxiliar, preferentemente de un alcohol, en particular metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol u octanol, un éter, una dialquilformamida, una cetona, una sulfóxido o un nitrilo.
- 15
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 10, **caracterizado porque** el proceso de hidrólisis se lleva a cabo por lotes, de manera semicontinua o continua.
- 20
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 11, **caracterizado porque** el proceso de hidrólisis se lleva a cabo bajo una atmósfera de aire o de vapor de agua o una atmósfera de gas protector inerte, por ejemplo bajo nitrógeno, dióxido de carbono o argón.
- 25
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 12, **caracterizado porque** el proceso de hidrólisis se lleva a cabo en presencia de un catalizador, en donde el catalizador contiene un elemento del grupo 3 al 13 de la clasificación periódica de los elementos, o del grupo de los lantánidos.
- 30
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el catalizador es un elemento seleccionado del grupo de rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, titanio, circonio, vanadio, manganeso, escandio, cromo, molibdeno, tungsteno, hierro, cobre, plata, aluminio, lantano, cerio, neodimio, samario, gadolinio, erbio y lutecio.
- 35
15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 14, **caracterizado porque** la mezcla de reacción se agita o se revuelve o se mezcla de otra manera.
16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 15, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo bajo una presión de 1 a 20 bar, preferentemente bajo la presión propia de la mezcla de reacción.
17. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 16, **caracterizado porque** una vez que la reacción se completa, para procesarla se elimina parcialmente el agua, y/o se elimina parcial o completamente el disolvente auxiliar, mediante destilación, destilación al vacío, evaporación de película delgada, evaporación de trayecto corto, evaporación por rotación, secado por spray, ósmosis, per vaporación, separación con gas o vapor, descongelación, secado por congelación, adsorción química o física u otros métodos adecuados.