

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 636**

51 Int. Cl.:

C07D 233/58 (2006.01)

C07D 233/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2008** **E 08859229 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015** **EP 2229367**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de sales de imidazolio disustituidas**

30 Prioridad:

12.12.2007 EP 07122982

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

SIEMER, MICHAEL;
DEGEN, GEORG y
GROLL, PETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

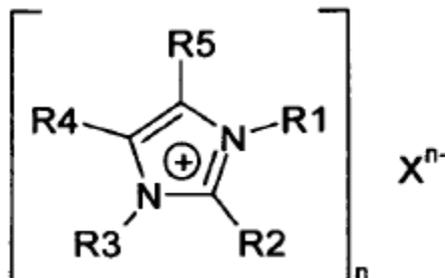
ES 2 536 636 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de sales de imidazolio disustituidas

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de imidazolio 1,3-disustituidas de fórmula I



5 en la que

R1 y R3 representan independientemente entre sí un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C,

R2, R4 y R5 representan independientemente entre sí un átomo de H o un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C,

X representa un anión de un hidrácido con un valor de pK_s de al menos 2 (medido a 25 °C y 100 kPa en agua o dimetilsulfóxido) y

10 n representa 1, 2 o 3,

y que tienen una solubilidad en agua o miscibilidad con agua de al menos 50 g de sal de imidazolio en 1 l de agua (a 100 kPa y 21 °C),

y el procedimiento se caracteriza porque

15 (a) se hacen reaccionar entre sí un compuesto de α -dicarbonilo, un aldehído, una amina y el hidrácido del anión X^- , y

(b) se realiza la reacción en agua, un disolvente miscible con agua o sus mezclas, y la mezcla de reacción no contiene hidrocarburos durante ni después de la reacción.

20 Las sales de imidazolio tienen una gran importancia en la aplicación industrial como líquidos iónicos. Se entiende por el término líquidos iónicos sales con un punto de fusión menor de 200 °C, particularmente sales líquidas a temperatura ambiente.

Los líquidos iónicos, particularmente sales de imidazolio, son adecuados, p.ej., como disolventes en muchas aplicaciones industriales, p.ej. también para disolver celulosa.

25 Se desean por tanto procedimientos lo más sencillos y económicos posibles para la preparación de dichas sales de imidazolio con la mayor pureza y calidad posibles. En el documento WO 91/14678, se describe un procedimiento para la preparación de sales de imidazolio a partir de un compuesto de α -dicarbonilo, un aldehído, una amina y un ácido. El agua se separa mediante destilación azeotrópica con tolueno como agente de arrastre. El procedimiento descrito es discontinuo, con una destilación azeotrópica generalmente no es posible un procedimiento continuo.

30 En esta reacción, se acumulan productos secundarios indeseados, particularmente la sal de amonio del ácido usado. Los ácidos preferidos son ácidos fuertes con un valor de pK_s menor de 4. Además, la reacción se realiza en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico y el agua generada en la reacción deben separarse costosamente mediante destilación azeotrópica. A causa de otros productos secundarios, el producto de reacción obtenido tiene una coloración de oscura a negra.

35 Es también conocido un procedimiento correspondiente por el documento WO 02/94883. Se usan aquí como aniones aniones hidrófobos, p.ej. fluorados, para que se acumulen los productos en fase separada y puedan separarse fácilmente de la fase acuosa. El procedimiento aquí descrito es también discontinuo.

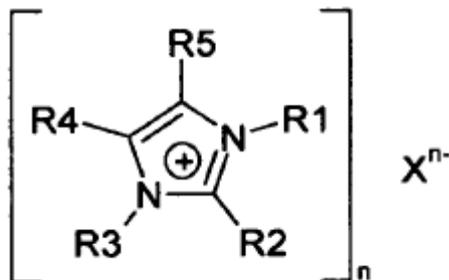
Los procedimientos de una etapa conocidos hasta ahora para la preparación de sales de imidazolio no satisfacen todavía por tanto los requisitos anteriores en suficiente medida.

40 Es por tanto objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de sales de imidazolio que se lleve a cabo lo más sencillamente posible y por tanto sea económico, y cuyos productos de reacción se produzcan con alto rendimiento y calidad.

Por consiguiente, se encontró el procedimiento definido al inicio.

Para las sales de imidazolio

Se preparan sales de imidazolio 1,3-disustituidas de fórmula I



5 en la que

R1 y R3 representan respectivamente, independientemente entre sí, un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C

R2, R4 y R5 representan independientemente entre sí un átomo de H o un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C

X representa el anión de un hidrácido con un valor de pK_s de al menos 2 (medido a 25 °C y 100 kPa en agua o dimetilsulfóxido) y

10 n representa 1, 2 o 3.

R1 y R3 representan preferiblemente independientemente entre sí un resto orgánico de 1 a 10 átomos de C. El resto orgánico puede contener también otros heteroátomos, particularmente átomos de oxígeno, por ejemplo grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

15 Particularmente, R1 y R3 representan un resto hidrocarbonado que puede contener, aparte de carbono e hidrógeno, a lo sumo grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

20 R1 y R3 representan con especial preferencia independientemente entre sí un resto hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de C, particularmente de 1 a 10 átomos de C, que no contiene otros heteroátomos, p.ej. oxígeno o nitrógeno. El resto hidrocarbonado puede ser alifático (estando incluidos también grupos alifáticos insaturados) o aromático o contener tanto grupos aromáticos como alifáticos. R1 y R2 representan preferiblemente un resto hidrocarbonado alifático.

25 Se citan como restos hidrocarbonados, p.ej., el grupo fenilo, el grupo bencilo, un grupo fenilo o grupo bencilo sustituido con uno o varios grupos alquilo C1 a C4, grupos alquilo y grupos alqueno, particularmente grupos alilo. R1 y R3 representan con muy especial preferencia un grupo alquilo C1 a C10. Como grupo alquilo, se prefiere especialmente un grupo alquilo C1 a C6, en una forma de realización especial se trata en el grupo alquilo de un grupo alquilo C1 a C4

R1 y R3 representan con muy especial preferencia independientemente entre sí un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, teniendo especial importancia los grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

30 En una forma de realización preferida, R1 y R3 representan respectivamente el mismo resto orgánico, en el que en las sales de imidazolio de fórmula I se trata por tanto particularmente de sales de imidazolio disustituidas simétricas. En una forma de realización igualmente preferida, se trata en las sales de imidazolio de mezclas de sales de imidazolio de fórmula I con distintos restos R1 y R3. Dichas mezclas son obtenibles mediante el uso de distintas aminas, como aminas primarias con distintos grupos alquilo. La mezcla obtenida contiene entonces tanto sales de imidazolio en las que R1 y R3 son idénticos como sales de imidazolio en las que R1 y R3 tienen significados distintos.

35 En una forma de realización especial,

R1 y R3 representan un grupo metilo,

R1 y R3 representan un grupo etilo,

R1 y R3 representan un grupo n-propilo,

R1 y R3 representan un grupo n-butilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 un grupo etilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 un grupo n-propilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 un grupo n-butilo,

R1 representa un grupo metilo y R3 un grupo alilo,

5 R1 representa un grupo etilo y R3 un grupo alilo

R1 representa un grupo metilo y R3 un grupo bencilo

R1 representa un grupo etilo y R3 un grupo bencilo.

10 R2, R4 y R5 representan independientemente entre sí un átomo de H o un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C, pudiendo formar R4 y R5 juntos también un anillo alifático o aromático. El resto orgánico puede contener, además de carbono e hidrógeno, también heteroátomos como nitrógeno u oxígeno; preferiblemente, puede contener oxígeno, particularmente en forma de grupos hidroxilo, grupos éster, grupos éter o grupos carbonilo.

Particularmente, R2, R4 y R5 representan independientemente entre sí un átomo de H o un resto hidrocarbonado que puede contener, aparte de carbono e hidrógeno, a lo sumo grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster o grupos carbonilo.

15 R2, R4 y R5 representan preferiblemente independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de C, particularmente de 1 a 10 átomos de C, que no contiene otros heteroátomos (p.ej. oxígeno o nitrógeno). El resto hidrocarbonado puede ser alifático (incluyéndose también grupos alifáticos insaturados) o aromático o estar compuesto por grupos aromáticos así como alifáticos, pudiendo formar R4 y R5 también un anillo hidrocarbonado aromático o alifático que puede estar dado el caso sustituido con otros grupos hidrocarbonados aromáticos o alifáticos (el número de átomos de C del anillo hidrocarbonado dado el caso sustituido
20 incluyendo los sustituyentes puede ascender a este respecto preferiblemente como máximo a 40, particularmente como máximo a 20, con especial preferencia como máximo a 15 o como máximo a 10). Se citan como restos hidrocarbonados, p.ej., el grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo fenilo o grupo bencilo sustituido con uno o varios grupos alquilo C1 a C4, grupos alquilo, grupos alqueno y, en el caso de que R4 y R5 formen un anillo, un anillo aromático de 5 o 6 unidades formado por R4 y R5, un ciclohexeno o ciclopenteno, en los que estos sistemas de
25 anillo pueden estar particularmente sustituidos con uno o varios grupos alquilo C1 a C10, particularmente C1 a C4. Se prefieren como restos hidrocarbonados restos hidrocarbonados alifáticos.

R2, R4 y R5 representan con especial preferencia independientemente entre sí un átomo de H, un grupo alquilo C1 a C8 o un grupo alqueno C1-C8, p.ej. un grupo alilo.

30 R2, R4 y R5 representan con muy especial preferencia independientemente entre sí un átomo de H, un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo, teniendo especial importancia los grupos metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

35 En una forma de realización especial, R2 representa independientemente de los otros restos R4 y R5 y de los demás restos R1 y R3 un átomo de H. Las sales de imidazolio de fórmula I en las que R2 representa un átomo de H son especialmente ventajosas en el marco de la presente invención, tienen una buena solubilidad en los compuestos epoxídicos y una alta eficacia como catalizadores latentes. En una forma de realización especial, R2 representa un átomo de H cuando en el anión se trata de un acetato.

En una forma de realización especial,

R2, R4 y R5 representan un átomo de H,

40 R2 representa un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C4 y R4 y R5 representan un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C4.

Se citan como casos individuales de los cationes de compuestos de fórmula I:

1-Butil-3-metilimidazolio (R1= butilo, R3 = metilo)

1-Butil-3-etilimidazolio (R1= butilo, R3= etilo)

45 1,3-Dimetilimidazolio (R1= metilo, R3= metilo)

1-Etil-3-metilimidazolio (R1= etilo, R3 =metilo)

1-Etil-2,3-dimetilimidazolio (R1= etilo, R2= metilo, R3= metilo).

En la fórmula I, n representa 1, 2 o 3; el anión tiene correspondientemente una, dos o tres cargas negativas y correspondientemente se presentan en la sal uno, dos o tres cationes de imidazolio.

Preferiblemente, n representa 1 o 2, con especial preferencia n representa 1; el anión es por tanto con especial preferencia monovalente.

- 5 En la fórmula I, X representa el anión de un hidrácido con un valor de pK_s de al menos 2, particularmente de al menos 3, y en una forma de realización especial de al menos 4 (medido a 25 °C y 100 kPa en agua o dimetilsulfóxido).

El valor de pK_s del hidrácido del anión X asciende preferiblemente a 2 a 15, preferiblemente a 3 a 15, particularmente a 3 a 8 y con especial preferencia a 4 a 6.

- 10 El valor de pK_s es el logaritmo decimal negativo de la constante ácida K_s . El valor de pK_s se mide para ello a 25 °C y 100 kPa facultativamente en agua o dimetilsulfóxido como disolvente; según la invención es por tanto suficiente cuando un anión tiene el valor de pK_s correspondiente en agua o en dimetilsulfóxido. Se usa entonces particularmente dimetilsulfóxido cuando el anión no es bien soluble en agua. En ambos disolventes, se encuentran datos bibliográficos en obras estándares.

- 15 Se citan particularmente como aniones X^- adecuados compuestos con uno o varios grupos carboxilato (abreviadamente carboxilatos) que tienen el valor de pK_s previo.

Se citan como dichos carboxilatos particularmente compuestos orgánicos de 1 a 20 átomos de C que contienen uno o dos, preferiblemente un grupo carboxilato.

- 20 Puede tratarse a este respecto tanto de compuestos alifáticos como aromáticos, entendiéndose por compuestos aromáticos aquellos que contienen grupos aromáticos. Se prefieren especialmente los compuestos alifáticos o aromáticos que, aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, no contienen otros heteroátomos o a lo sumo uno o dos grupos hidroxilo, grupos carbonilo o grupos éter. Se prefieren muy especialmente compuestos alifáticos o aromáticos que, aparte de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, no contienen otros heteroátomos.

- 25 Se citan como compuestos con dos grupos carboxilato, p.ej. los aniones de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácidos dicarboxílicos C2 a C6, p.ej. ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adipico.

- 30 Se mencionan como compuestos con un grupo carboxilato los aniones de ácidos carboxílicos C1 a C20 aromáticos, alifáticos, saturados o insaturados, particularmente ácidos alcanocarboxílicos, alquenocarboxílicos, alquinocarboxílicos, alcadienocarboxílicos, alcatrienocarboxílicos, hidroxicarboxílicos o cetocarboxílicos o ácidos carboxílicos aromáticos como ácido benzoico o ácido fenilacético. Los ácidos alcanocarboxílicos, alquenocarboxílicos o alcadienocarboxílicos son también conocidos como ácidos grasos

- 35 Se citan como aniones X particularmente el anión benzoato y los aniones de ácidos alcanocarboxílicos C1 a C20, que pueden estar dado el caso sustituidos con uno o dos, preferiblemente un grupo hidroxilo. Se prefieren especialmente el anión benzoato y los aniones de ácidos alcanocarboxílicos C2 a C20; particularmente el anión acetato y el anión propionato; se prefiere muy especialmente el anión acetato.

Las sales de imidazolio de fórmula I son solubles en agua o miscibles con agua. La solubilidad en agua o la miscibilidad con agua asciende al menos a 50 g de sal de imidazolio, con especial preferencia a al menos 100 g de sal de imidazolio, con muy especial preferencia a al menos 200 g de sal de imidazolio y particularmente a al menos 300 g de sal de imidazolio en 1 l de agua (a 100 kPa y 21 °C).

- 40 Se citan particularmente como sales de imidazolio las sales de imidazolio 1,3-disustituidas de fórmula I en la que R1 y R3 son idénticos

y

X representa un compuesto con un grupo carboxilato,

y con especial preferencia,

- 45 las sales de imidazolio 1,3-disustituidas de fórmula I, en la que

R1 y R3 representan idénticamente un grupo alquilo C2 a C4, particularmente un grupo etilo,

R2, R4 y R5 representan un átomo de H

y X representa un anión acetato o un anión propionato.

Para los compuestos de partida de la preparación

Según la invención, se hacen reaccionar entre sí un compuesto de α -dicarbonilo, un aldehído, una amina y el hidrácido del anión X^- .

Los compuestos de partida anteriores se seleccionan correspondientemente a los restos R1 a R5 deseados en la fórmula I.

- 5 En el compuesto de α -dicarbonilo, se trata preferiblemente de un compuesto de fórmula II



en la que R4 y R5 tienen el significado citado anteriormente.

Con especial preferencia, se trata de glioxal.

- 10 En el aldehído, se trata particularmente de un aldehído de fórmula R2-CHO, en la que R2 tiene el significado anteriormente citado. Se prefiere especialmente formaldehído; el formaldehído puede usarse también en forma de compuestos liberadores de formaldehído como paraformaldehído o trioxano.

- 15 En las aminas, se trata particularmente de aminas primarias de tipo R-NH₂. El resto R corresponde a los restos R1 y R3 de las sales de imidazolio obtenidas. Cuando se usa una amina primaria definida, se obtiene una sal de imidazolio en que los restos R1 y R3 son idénticos. Si se usa una mezcla de aminas (p.ej. mezcla de R'-NH₂ y R''-NH₂), se obtiene una mezcla de sales de imidazolio (mezcla de sales con R1 y R3 = R', R1 y R3 = R'' y sales con R1 = R' y R3 = R''). En el hidrácido, se trata del hidrácido deseado del anión X, preferiblemente un ácido alcanocarboxílico, con especial preferencia ácido acético.

Para la práctica del procedimiento

- 20 Se realiza la reacción de los compuestos de partida según la invención en agua, en un disolvente miscible con agua o sus mezclas.

Se citan como disolventes miscibles con agua, particularmente disolventes próticos, preferiblemente alcoholes o éteres alifáticos como máximo de 4 átomos de carbono, p.ej. metanol, etanol, metiletiléter o tetrahidrofurano. Los disolventes próticos adecuados son miscibles con agua a cualquier relación (a 100 kPa y 21 °C).

- 25 Preferiblemente, la reacción se realiza en agua o mezclas de agua con los disolventes próticos anteriores. La reacción se realiza con especial preferencia en agua.

- 30 Para la separación del agua o el disolvente después de la reacción, no se usan disolventes orgánicos hidrófobos inmiscibles con agua (hidrocarburos, p.ej. tolueno) como agente de arrastre. La mezcla de reacción no contiene ni durante ni después de la reacción disolventes orgánicos hidrófobos inmiscibles con agua como hidrocarburos; particularmente, la mezcla de reacción no contiene otros disolventes que agua o el disolvente prótico citado (ni durante ni después de la reacción).

La reacción de los componentes de partida puede realizarse a presión normal y, p.ej. a temperaturas de 5 a 100 °C, particularmente de 5 a 50 °C, con especial preferencia de 10 a 40 °C.

Los componentes de partida pueden combinarse en cualquier orden.

- 35 La reacción puede realizarse de forma discontinua, semicontinua o continua. En el modo de operación semicontinua, puede disponerse, p.ej. al menos un compuesto de partida y pueden dosificarse los demás componentes de partida.

- 40 En el modo de operación continua, se reúnen los componentes de partida continuamente y se descarga la mezcla de productos continuamente. Los componentes de partida pueden suministrarse individualmente o como mezcla de todos o una parte de los componentes de partida. En una forma de realización especial, se mezclan previamente la amina y el ácido y se suministran como una corriente másica a la que pueden suministrarse los demás componentes individualmente o igualmente como una mezcla (2ª corriente másica).

En otra forma de realización especial, se mezclan previamente todos los componentes de partida que contienen grupos carbonilo (es decir, el compuesto de α -dicarbonilo, el aldehído y el hidrácido del anión X, en caso de que se trate de un carboxilato) y se suministran conjuntamente como una corriente másica; la amina restante se suministra entonces separadamente.

- 45 La preparación continua puede llevarse a cabo en cualquier recipiente de reacción, p.ej. un tanque agitado. Preferiblemente, se lleva a cabo en una cascada de tanques agitados, p.ej. de 2 a 4 tanques agitados, o en un reactor de tubo.

- 50 La mezcla de reacción obtenida se oscurece generalmente a causa de los productos secundarios. Puede conseguirse sorprendentemente un aclaramiento de la mezcla de reacción en el presente caso mediante una oxidación.

5 Para ello, puede tratarse la mezcla de reacción obtenida con un agente oxidante. El agente oxidante puede estar en forma de gas o líquido. Se tiene en consideración particularmente oxígeno en forma de gas, que se pone en contacto con la mezcla de reacción de modo adecuado, p.ej. a presión y/o mediante introducción por debajo de la superficie del líquido. Se tienen en consideración particularmente también agentes oxidantes líquidos, particularmente agentes oxidantes que sean solubles en disolventes adecuados miscibles con la mezcla de reacción. Se considera como disolvente particularmente agua, un disolvente miscible con agua o sus mezclas.

Se citan como disolventes miscibles con agua particularmente disolventes próticos, preferiblemente alcoholes o éteres alifáticos de como máximo 4 átomos de carbono, p.ej. metanol, etanol, metiletiléter o tetrahidrofurano. Los disolventes próticos adecuados son miscibles con agua a cualquier relación (a 10 kPa y 21 °C).

10 Preferiblemente, el agente de oxidación se disuelve en agua o mezclas de agua con los disolventes próticos anteriores, con especial preferencia se disuelve en agua.

15 Los agentes oxidantes adecuados son conocidos por el especialista. Los agentes oxidantes son compuestos con alta afinidad electrónica (electrofilia). Son compuestos fuertemente electrófilos, y por ello adecuados como agentes oxidantes, p.ej. oxígeno y percompuestos que contienen oxígeno, particularmente peróxido de hidrógeno, peróxidos metálicos o peróxidos orgánicos como persulfato de sodio o hidroperóxido de *tert*-butilo, perácidos inorgánicos y orgánicos, p.ej. ácido periódico o ácidos percarboxílicos, pero también otros compuestos como azufre o compuestos metálicos de alta valencia (p.ej. compuestos de hierro III, dióxido de manganeso, permanganato de potasio, ácido crómico, anhídrido crómico, dióxido de plomo o tetraacetato de plomo).

20 Se prefieren oxígeno en forma de gas y particularmente peróxido de hidrógeno, preferiblemente en forma de las soluciones anteriores, particularmente como una solución al 10 al 40 % en peso.

La cantidad de agente oxidante se selecciona a demanda, por 1 mol de sal de imidazolio (en lo que se basa la cantidad obtenida teóricamente de la preparación de reacción); pueden usarse p.ej. de 0,1 a 20 mol, preferiblemente de 0,5 a 10 mol de agente oxidante.

25 La oxidación puede llevarse a cabo, p.ej. a temperaturas de 20 a 100 °C, particularmente de 50 a 90 °C, a presión normal, hasta aparecer un aclaramiento de la preparación. El agua y/u otro disolvente (véase anteriormente), preferiblemente agua, se separa por destilación preferiblemente de forma directa de la mezcla de reacción, es decir, no se usa ningún agente de arrastre, p.ej. un disolvente orgánico inmiscible con agua.

30 El agua y/u otro disolvente puede separarse antes o después de la oxidación descrita anteriormente. En caso de llevar a cabo una oxidación, la separación del agua se realiza preferiblemente después. El ácido en exceso (HX) se neutraliza preferiblemente, p.ej. con hidróxido alcalino, particularmente hidróxido de sodio. La sal así generada (NaX) puede precipitar preferiblemente por la adición de un disolvente adecuado como acetonitrilo o metanol y separarse de la mezcla. El disolvente usado puede separarse también después, p.ej. mediante destilación.

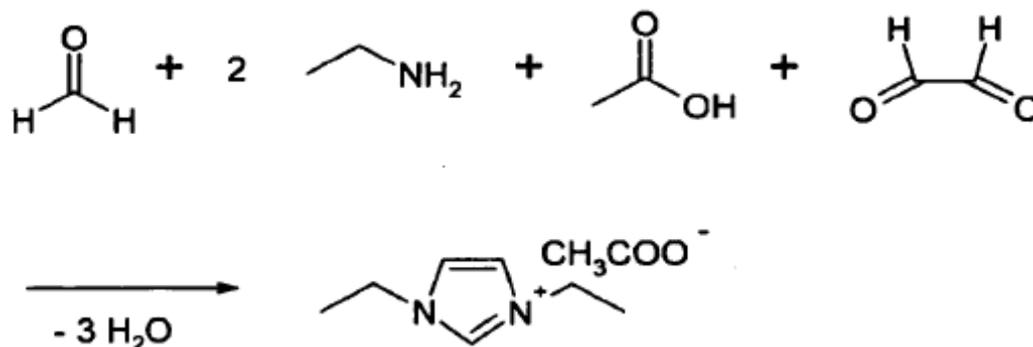
35 De acuerdo con el procedimiento según la invención, se obtienen sales de imidazolio mediante una reacción de una sola etapa con alta pureza y rendimiento. Las medidas para la reacción y procesamiento son fáciles de llevar a cabo. No se obtienen sales indeseadas como sales de amonio, que solo pueden separarse difícilmente, en el procedimiento según la invención. El ácido en exceso puede separarse fácilmente. Particularmente, el procedimiento puede llevarse a cabo también de forma continua.

Ejemplos

1º ejemplo

40 Preparación de acetato de 1,3-dietilimidazolio (acetato de EEIM)

Ecuación química:



ES 2 536 636 T3

Velocidad de agitación: recipiente de reacción: 350 rpm

Aparato: matraz de 4 bocas de 6 l, agitador de media luna de teflón, termómetro, refrigerador, embudo de adición

Preparación:

Disponer			
251,1 g	8,15 mol	de sustancia paraformaldehído al 97 %	y
325 g	18,04 mol	de agua	añadir gota a gota
1048,7 g	16,27 mol	de etilamina al 70 % en agua	añadir gota a gota
488,9 g	8,15 mol	de ácido acético glacial	añadir gota a gota
1181,4 g	8,15 mol	de glioxal al 40 % en agua	

Hora	Temperatura	
8:55	10 °C	Se disponen paraformaldehído y agua, suspensión blanca, se añade gota a gota etilamina a 20-30 °C, reacción exotérmica, refrigeración con baño de hielo
9:35	23 °C	Después de la adición gota a gota de la mitad de la amina, se reduce la exotermia y se genera una solución transparente
9:50	23 °C	Alimentación, admite seguir agitando 30 min a TA
10:35	25 °C	Añadir gota a gota ácido acético glacial a 20-30 °C, reacción exotérmica, refrigeración con baño de hielo, se genera una niebla blanca
11:10	25 °C	Alimentación, dos fases transparentes, admite seguir agitando 20 min a TA
11:30	21 °C	Añadir gota a gota glioxal a 20-35 °C, la preparación se vuelve monofásica y se colorea de amarillo a marrón negruzco
12:00	22 °C	Alimentación, admite seguir agitando una noche a TA

5

Procesamiento:

Se calentó a 70 °C la mezcla de producto marrón negruzco obtenida (pH 6,68), se añadieron gota a gota 1,5 kg de peróxido de hidrógeno al 30 % durante aprox. 1 h a 70-80 °C. Después de la alimentación, se constató un aclaramiento (pH 6,33). Se siguió agitando otras 4 h a 80 °C (sin desprendimiento de gas), apareció otro aclaramiento (naranja claro, (pH 6,08)).

10

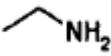
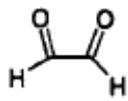
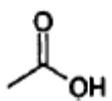
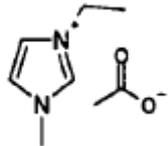
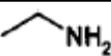
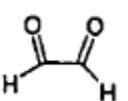
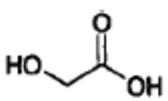
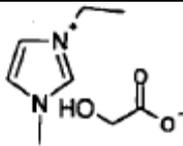
Se elevó la velocidad de agitación a 480 rpm y se añadieron gota a gota aprox. 375 g de NaOH al 40 % para neutralizar el ácido en exceso durante aprox. 1,5 h. Se mantuvo la temperatura sin calentamiento adicional a 65 °C, el pH subió a 9,5 con un desprendimiento de gas muy fuerte (degradación del peróxido de hidrógeno, H₂O₂). La temperatura subió a 95 °C a pH 10,3. Se detuvo la alimentación y se siguió agitando durante una noche a temperatura ambiente (TA) (aclaramiento hasta amarillo).

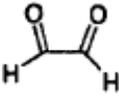
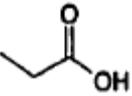
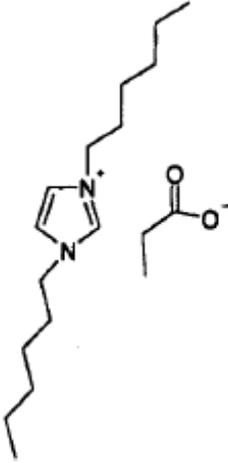
15

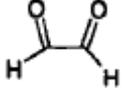
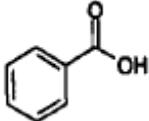
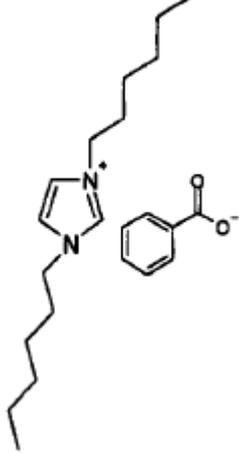
Se concentró en rotavapor la mezcla de producto (pH 11,2), se añadieron 1,5 kg de acetonitrilo y se agitó durante una noche. Precipita la sal de sodio del ácido en exceso y se separa. Después, se concentró la mezcla en rotavapor.

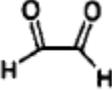
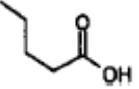
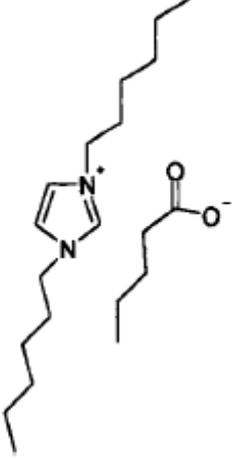
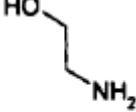
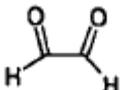
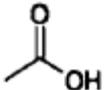
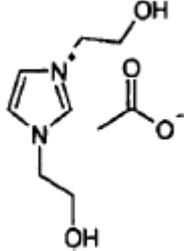
Se obtuvieron en total 1.444,14 g de producto (acetato de EEIM, RMN-¹H).

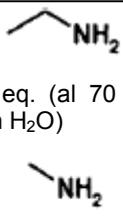
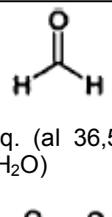
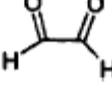
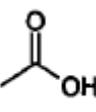
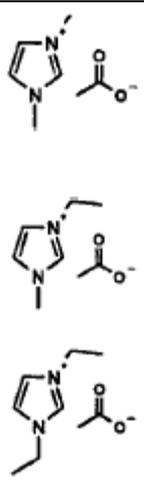
Tabla 1 con los ejemplos 2 a 11

Abreviaturas:				
1 eq, 2 eq corresponden a 1 mol, 2 mol				
MMIM: 1,3-dimetilimidazolio				
EEIM: 1,3-dietilimidazolio				
EMIM: 1-etil-3metiimidazolio				
Nº de ejemplo	Reactante 1	Otros reactantes	Procesamiento y práctica	Producto (determinado por RMN- ¹ H)
2	 1 eq. (al 70 % en H ₂ O)  1 eq. (al 40 % en H ₂ O)	 1 eq. (al 97 %)  1 eq. (al 40 % en H ₂ O)  1 eq. de pKs: 4,75	<p>Se añade gota a gota 1 eq. de etilamina a una suspensión compuesta por 1 eq. de paraformaldehído en H₂O a <31 °C (exotermia, baño de hielo). Se agita después aprox. 30 min. Mediante baño de hielo, se enfría a aprox. 3 °C y admite alimentación con 1 eq. de metilamina a 3-5 °C. Se añade gota a gota 1 eq. de ácido acético glacial a < 20°C (exotermia, baño de hielo), se añade 1 eq. de solución bifásica de glioxal (exotermia, baño de hielo, homogénea) y se agita durante 5 días a TA. Se concentra la preparación hasta sequedad en rotavapor (aceite marrón negruzco)</p>	 Mezcla de los productos acetato de MMIM*/acetato de EEIM*/acetato de EMIM* 1:1,25:2,13
3	 2 eq. (al 70 % en H ₂ O)	 1 eq. (al 97 %)  1 eq. (al 40 % en H ₂ O)  1 eq. de pKs: 3,0	<p>Se añade gota a gota 1 eq. de etilamina a una suspensión compuesta por 1 eq. de paraformaldehído en H₂O a <31 °C (exotermia, baño de hielo). Se agita después aprox. 30 min. Mediante baño de hielo, se enfría a aprox. 3 °C y admite alimentación con 1 eq. de metilamina a 3-5 °C. Se añade gota a gota 1 eq. de ácido glicólico a < 20°C (exotermia, baño de hielo), se añade 1 eq. de solución bifásica de glioxal (exotermia, baño de hielo, homogénea) y se agita durante 5 días a TA. Se concentra la preparación hasta sequedad en rotavapor (aceite marrón negruzco)</p>	

<p>5</p>	 <p>2eq</p>	 <p>1 eq. (al 97 %)</p>  <p>1 eq. (al 40 % en H₂O)</p>  <p>1eq</p>	<p>Se añaden gota a gota 2 eq. de ED1 a una suspensión compuesta por 1 eq. de paraformaldehído en H₂O a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo). Se agita después aprox. 10 min. Se añade gota a gota 1 eq. de ácido propiónico a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo, suspensión amarilla anaranjada turbia bifásica), se agita después aprox. 30 min. Se añade gota a gota 1 eq. de solución de glioxal a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo) y se agita a TA durante una noche (refrigeración con agua). Se concentra la preparación rojiza heterogénea en rotavapor a como máximo 70 °C/0,40 kPa (aceite marrón rojizo) con pH (solución de R1 al 10 % en EtOH/H₂O 4:1)= 6,50, H₂O de nKF=1,2050 %. Se disuelve el producto en acetonitrilo y se mezcla con KOH 1 M/EtOH, se agita aprox. 2 h a TA, se separa por filtración con succión el sólido K1. Se concentra el filtrado (aceite, contiene sólido) con pH (solución de R1 al 10 % en EtOH/H₂O 4:1)= 8,40, se agita de nuevo en acetonitrilo durante una noche a TA, se separa por filtración con succión el sólido, y se concentra el filtrado (aceite rojo amarronado)</p>	
----------	--	--	---	---

6	 <p>2eq</p>	 <p>1 eq. (al 97 %)</p>  <p>1 eq. (al 40 % en H₂O)</p>  <p>1 eq.</p>	<p>Se añaden gota a gota 2 eq. de ED1 a una suspensión compuesta por 1 eq. de paraformaldehído en H₂O a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo). Se agita después aprox. 10 min. Se añade en porciones con espátula 1 eq. de ácido benzoico a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo, suspensión amarilla transparente) y se agita después aprox. 30 min. Se añade gota a gota 1 eq. de solución de glioxal (al 40 % en H₂O) a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo) y se agita a TA durante una noche (refrigeración con agua). Se transfiere la preparación heterogénea a un matraz de una boca y se concentra en rotavapor a como máximo 70 °C/0,4 kPa, R1 (aceite marrón rojizo que cristaliza). Permanece pegado a la pared del el matraz de reacción 1 eq. de un sólido amarillento, se transfiere este con tolueno a un matraz de una boca y se concentra como máximo a 70 °C/0,4 kPa, R2. Se reúnen R1 y R2 (R3). Se disuelve R3 en EtOH/acetonitrilo y se mezcla con KOH 1 M/EtOH, se agita aprox. 1 h a TA y se separa por filtración con succión el sólido, K1. Se concentra el filtrado, (R4, sólido) con pH (solución de R4 al 10 % en EtOH/H₂O 4:1) =8,01. Se agita de nuevo R4 en acetonitrilo durante una noche a temperatura ambiente (TA), T, se separa por filtración con succión el sólido y se concentra el filtrado, R5 (sólido rojo amarronado)</p>	
---	--	--	---	---

<p>7</p>	 <p>2eq</p>	 <p>1 eq. (al 97 %)</p>  <p>1 eq. (al 40 % en H₂O)</p>  <p>1 eq.</p>	<p>Se añaden gota a gota a 20-30 °C 2 eq. de ED1 a una suspensión compuesta por 1 eq. de paraformaldehído en H₂O (exotermia, baño de hielo). Se agita después aprox. 10 min. Se añade gota a gota 1 eq. de ácido propiónico a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo), se agita después aprox. 30 min. Se añade gota a gota 1 eq. de solución de glioxal a 20-30 °C (exotermia, baño de hielo) y se agita a TA durante una noche (refrigeración con agua). Se concentra la preparación heterogénea en rotavapor a como máximo 70 °C/0,4 kPa, R1 (aceite marrón oscuro). Se disuelve R1 en acetonitrilo y se mezcla con KOH 1 M/EtOH, se agita aprox. 2 h a TA y se separa por filtración con succión el sólido, K1. Se concentra el filtrado, R2 (aceite, contiene sólido). Se agita de nuevo R2 en acetonitrilo 5 h a TA. Se separa por filtración con succión el sólido y se concentra el filtrado, R3 (aceite rojo amarronado)</p>	
<p>8</p>	 <p>2eq</p>	 <p>1 eq. (al 36,5 % en H₂O)</p>  <p>1 eq. (al 40 % en H₂O)</p>  <p>1eq</p>	<p>Se añaden gota a gota 2 eq. de ED1 a una solución compuesta por 1 eq. de formalina, 1 eq. de solución de glioxal y 1 eq. de CH₃COOH a <40 °C (exotermia, refrigeración en baño de hielo). Se agita la preparación a TA durante el fin de semana. A este respecto, se obtiene a partir de la solución marrón clara una solución marrón oscura. Se concentra la preparación en rotavapor como máximo a 70 °C/0,4 kPa, R1 (aceite marrón negruzco)</p>	

<p>9</p>	 <p>1 eq. (al 70 % en H₂O)</p>  <p>1 eq. (al 40 % en H₂O)</p>	 <p>1 eq. (al 36,5 % en H₂O)</p>  <p>1 eq. (al 40 % en H₂O)</p>  <p>1eq</p>	<p>Se disponen homogéneamente 1 eq. de solución de glioxal, 1 eq. de formalina y 1 eq. de ácido acético glacial (baja exotermia). Se añaden gota a gota 1 eq. de etilamina + 1 eq. de metilamina a <35 °C (exotermia, refrigeración con baño de hielo). Se agita la solución a TA durante una noche. Se concentra la solución marrón oscura en rotavapor, R1 (aceite marrón negruzco)</p>	 <p>acetato de MMIM*/acetato de EEIM*/acetato de EMIM* 25:25:50</p>
----------	---	--	--	--

Ejemplo 12:

Preparación continua de acetato de 1,3-dietilimidazolio (acetato de EEIM)

5 Relación molar de las sustancias de partida glioxal (Gly), formaldehído (FA), ácido acético o ácido acético glacial (ES), etilamina (EA):

Gly : FA : ES : EA = 1 : 1 : 1 : 2

Se mezclaron anteriormente los componentes de carbonilo (Gly, FA y ES) y se suministraron continuamente como alimentación 1.

Alimentación 1:

10 8 mol de glioxal (al 40 %), 8 mol de formaldehído (al 40 %), 8 mol de ácido acético glacial, en total 2249 g

Alimentación 2:

16 mol de etilamina (al 70 %); 1029 g.

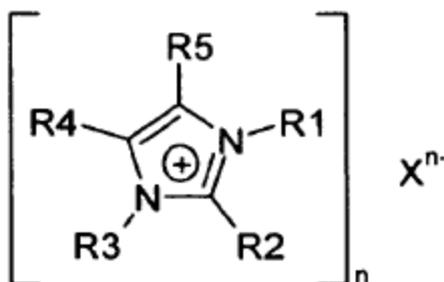
Se suministró la alimentación 1 a 8,73 ml/h y la alimentación 2 a 5,97 ml/h al primer tanque agitado de una cascada de tanques agitados de dos tanques agitados.

15 Se llevó a cabo el ensayo a distintas temperaturas:

Ensayo	Tiempo de residencia en minutos	Temperatura en °C	Rendimiento de EEIM (RMN- ¹ H) en % en moles
12a	22	24	85
12b	30	40	96
12c	30	60	79

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sales de imidazolio 1,3-disustituidas de fórmula I



en la que

- 5 R1 y R3 representan independientemente entre sí un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C,
 R2, R4 y R5 representan independientemente entre sí un átomo de H o representan un resto orgánico de 1 a 20 átomos de C,
 X representa un anión de un hidrácido con un valor de pK_s de al menos 2 (medido a 25 °C y 100 kPa en agua o dimetilsulfóxido) y
 10 n representa 1, 2 o 3,
 y que tienen una solubilidad en agua o miscibilidad con agua de al menos 50 g de sal de imidazolio en 1 l de agua (a 100 kPa y 21 °C),

caracterizado porque

- 15 a) se hace reaccionar entre sí un compuesto de α -dicarbonilo, un aldehído, una amina y el hidrácido del anión X, y
 b) se realiza la reacción en agua, un disolvente miscible con agua o sus mezclas, y la mezcla de reacción no contiene hidrocarburos durante ni después de la reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** R1 y R3 representan respectivamente el mismo resto orgánico y se trata por tanto de sales de imidazolio disustituidas simétricas.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** R1 y R3 representan independientemente entre sí un grupo alquilo C1 a C10.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** R2, R4 y R5 representan independientemente entre sí un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** n representa 1.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el valor de pK_s del hidrácido del anión X asciende a 3 a 8, preferiblemente a 4 a 6.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** X representa el anión de un compuesto con al menos un grupo carboxilato (abreviadamente carboxilato).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** X representa el anión acetato.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el compuesto de α -dicarbonilo se trata de un compuesto de fórmula II



en la que R4 y R5 tienen el significado citado anteriormente.

- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el compuesto de α -dicarbonilo se trata de glicoxal.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el aldehído se trata de un aldehído de fórmula R2-CHO en la que R2 tiene el significado citado anteriormente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la amina se trata de una amina de fórmula R1-NH2 o una mezcla de aminas con distintos restos R1.
- 5 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el hidrácido se trata del anión X de un ácido alcanocarboxílico.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la reacción se realiza en agua.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el agua o la mezcla de disolventes que contiene agua se separa por destilación después de la reacción sin usar un agente de arrastre.
- 10 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** el procedimiento se lleva a cabo en continuo, mezclándose previamente todas las sustancias de partida con grupos carbonilo y carboxilato, es decir, el compuesto de α -carbonilo, el aldehído y dado el caso el hidrácido del anión X, y suministrándolas al recipiente de reacción conjuntamente como una alimentación.
- 15 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** el producto de reacción obtenido se trata con un agente oxidante.