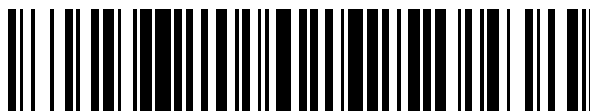


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 004**

51 Int. Cl.:

C07C 227/18 (2006.01)

C07C 229/08 (2006.01)

C07C 227/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2011** **E 11733990 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016** **EP 2566842**

54 Título: **Método de preparación de aminoácidos o ésteres saturados que comprende una etapa de metátesis**

30 Prioridad:

07.05.2010 FR 1053595

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

18.08.2016

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (33.3%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR;
UNIVERSITE DE RENNES I (33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)

72 Inventor/es:

COUTURIER, JEAN-LUC;
DUBOIS, JEAN-LUC;
MIAO, XIAOWEI;
FISCHMEISTER, CEDRIC;
BRUNEAU, CHRISTIAN y
DIXNEUF, PIERRE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 580 004 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 de preparación de aminoácidos o ésteres saturados que comprende una etapa de metátesis

- 5 La invención se dirige a un método de síntesis de ácidos o ésteres α,ω -amino-alcanoicos de cadena larga a partir de un ácido o éster graso monoinsaturado que comprende al menos una etapa de metátesis.

10 La industria de las poliamidas ya sea para la producción de fibras sintéticas o termoestable resinas de termoestables, utiliza una diversidad de monómeros constituidos por diaminas, diácidos y sobre todo ω -aminoácidos de cadena larga. Estos últimos se llaman habitualmente Nailon, tímidos por la longitud de la cadena de metileno ($-\text{CH}_2)_n$ que separa dos funciones amida $-\text{CO}-\text{NH}-$. Por lo tanto se conocen los Nailon-6, Nailon 6-6, Nailon 6-10, Nailon 7, Nailon 8, Nailon 9, Nailon 11, Nailon 13, etc.

15 Por lo general, estos monómeros se fabrican por medio de síntesis química usando en particular materias primas tales como olefinas en C2 a C4, cicloalcanos o benceno, hidrocarburos obtenidos de fuentes fósiles, y que además en ciertos casos en particular a partir de aceite de ricino (Nailon 11) o aceite erúcico (Nailon 13/13) o lesquerólico (Nailon 13).

20 La evolución actual en materia ambiental conduce, en los campos de la energía y la química, a favorecer el aprovechamiento de las materias primas naturales que provienen de una fuente renovable. Esta es la razón por la que se han recuperado ciertos trabajos para elaborar, en el plano industrial, métodos que usando ácidos/ésteres grasos como materia prima para la fabricación de estos monómeros.

25 Este tipo de enfoque tiene pocos ejemplos industriales. Uno de los escasos ejemplos del método industrial que usa un ácido graso como materia prima es el de la fabricación a partir del ácido ricinoleico extraído del aceite de ricino, amino-11-undecanoico, que es la base de la síntesis del Rilsan 11[®]. Este método se describe en la obra « Les Procédés de Pétrochimie » de A. Chauvel *et al.* publicado por Ediciones TECHNIP (1986). El ácido amino-11-undecanoico se obtiene en varias etapas. La primera consiste en una metanólisis del aceite de ricino en medio básico produciendo ricinoleato de metilo que a continuación se somete a una pirólisis para obtener por una parte heptan-aldehído y por otra parte undecilenato de metilo. Este último se pasa en forma de ácido por hidrólisis. A 30 continuación, el ácido formado se somete a hidrobromación para dar el ácido ω -bromado, desde donde se pasa por amoniación al ácido amino-11-undecanoico.

35 En esta ruta « bio », los principales trabajos se centraron en la síntesis del ácido 9-amino-nonanoico que es el precursor del Nailon 9 a partir de ácido oleico de origen natural.

40 Con respecto a este monómero en particular, se puede mencionar la obra « n-Nylons, Their Synthesis, Structure and Properties » - 1997 Ed. J. Wiley e Hijos en el que el capítulo 2.9 (páginas 381 a 389) está dedicado al Nailon 9. Este artículo proporciona la síntesis de las realizaciones y trabajos realizados sobre el tema. En el mismo se menciona, en la página 381, el método desarrollado por la antigua Unión Soviética con el que se condujo a la comercialización del Pelargon[®]. En el mismo también se informa, página 384, sobre un método desarrollado en Japón que usa ácido oleico que proviene del aceite de soja como materia prima. La descripción correspondiente hace referencia a la obra de A. Rawe « Organic Chemistry of Macromolecules » (1967), Marcel Dekker, Inc., cuya parte 15 está dedicada a las poliamidas y que menciona, en la página 279, la existencia de un método de este tipo.

45 La solicitante, por su parte, ha realizado trabajos en este campo. Ella describió, en la solicitud de patente francesa publicada con el número FR 2912741, un método para sintetizar una amplia gama de este tipo de aminoácidos/ésteres a partir de un ácido/éster graso natural de cadena larga sometiendo a este último a una reacción de metátesis catalítica cruzada con un compuesto insaturado que comprende una función nitrilo seguido de una hidrogenación. En la solicitud de patente francesa depositada el 17 de noviembre de 2008 con el número FR0857780, la solicitante también describe un método de síntesis de ácidos ω -amino-alcanoicos o de sus ésteres a partir de ácidos grasos naturales insaturados de cadena larga que pasan a través de un compuesto intermedio de tipo nitrilo ω -insaturado en el que una de las variantes realiza, en la fase final, una metátesis cruzada del nitrilo ω -insaturado con un compuesto de tipo acrilato. Por último, en la solicitud de patente francesa presentada el 5 de febrero de 2009 con el número FR0950704, la solicitante describió una variante del método precedente en el que el compuesto intermedio es del tipo dinitrilo insaturado. Todos estos métodos conducen a una última etapa de hidrogenación de la función nitrilo así como del doble enlace.

60 El método de la invención tiene como objeto mejorar los rendimientos de los métodos realizando, en la fase final, de forma sucesiva una metátesis cruzada y una hidrogenación. En efecto, es importante poder disponer de una catálisis eficaz de estas dos reacciones sucesivas siempre minimizando el número de operaciones, lo que tiene naturalmente un impacto en el coste final.

65 La hidrogenación de la función nitrilo en amina primaria por lo general se realizará en el plano industrial por medio de catalizadores heterogéneos reductores fuertes tales como cobalto o níquel Raney. El uso de otros metales conocidos por su actividad catalítica en la hidrogenación también se ha considerado en condiciones heterogéneas.

Por ejemplo, se pueden mencionar platino, paladio, rutenio o iridio solos o en combinación. A modo de ilustración, se puede mencionar el documento de patente del Reino Unido 1 177 154 que describe el uso de diversos catalizadores, platino, paladio y níquel Raney para la hidrogenación de la función nitrilo del ácido 11-cianoundecanoico y el documento de patente del Reino Unido 1 273 874 que describe el uso de un catalizador de rutenio depositado sobre sílice para la misma reacción que conduce al ácido 12-aminododecanoico. Sin embargo, el níquel depositado sobre un soporte tal como sílice es el catalizador más comúnmente adoptado.

La catálisis homogénea de esta reacción de hidrogenación de nitrilos en aminas también ha sido el objeto de estudios y se describe en la bibliografía. Por ejemplo, se puede mencionar la hidrogenación del benzonitrilo en bencilamina con catalizadores homogéneos de rutenio descrita por M. Hidai *et al.* en *Organometallics*, 2002, 21, 3897 así como el artículo de R.H. Morris *et al.* en *Organometallics*, 2007, 26, 5940-5949 así como el artículo de M. Beller *et al.* en *ChemSusChem* 2008, 1, 1006; *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 9491; *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 3654. La adición de una base para realizar este tipo de reacción se describe en estos artículos.

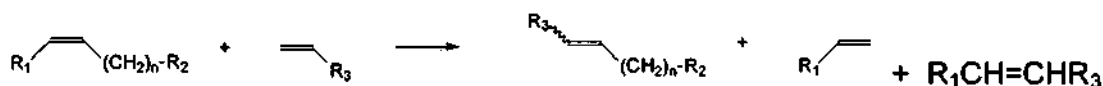
La secuencia de las reacciones de metátesis después de la hidrogenación de los productos de la metátesis se describe en la solicitud de patente US 2009/048459 de la compañía Cargill que describe un método para proporcionar productos hidrogenados de metátesis con etapas sucesivas de metátesis e hidrogenación en el que la etapa de hidrogenación se realiza tratando el medio de reacción de metátesis, que contiene el catalizador de metátesis, por medio de un catalizador de hidrogenación heterogéneo formados de acuerdo con todos los ejemplos mediante níquel soportado. También se pueden mencionar que la reacción que se realizan los ejemplos es una homometátesis de aceite de soja que conduce, en razón de la composición de este aceite y la ausencia de cualquier separación de los productos de la reacción de metátesis, a una mezcla compleja de ésteres y no a un monómero susceptible de polimerización.

Sin embargo, la solicitante ha descubierto que en el método era posible realizar las etapas de metátesis y de hidrogenación por medio de un solo compuesto catalítico inicial que comprende por lo tanto el mismo metal activo como catalizador. El catalizador de metátesis degradado al final de la reacción de metátesis cumple, durante la segunda etapa, la función de catalizador de hidrogenación.

La invención tiene como objeto un método de síntesis de un α,ω -aminoéster (ácido) saturado de cadena larga que comprende de 6 a 17 átomos de carbono caracterizado por que se obtiene en una primera etapa por reacción de metátesis cruzada entre un primer compuesto acrílico elegido entre acrilonitrilo, ácido acrílico o un éster acrílico y un segundo compuesto monoinsaturado que comprende al menos una función trivalente, nitrilo, ácido o éster, comprendiendo uno de estos compuestos una función nitrilo y el otro una función ácido o éster, en presencia de un catalizador de metátesis de tipo carbenos de rutenio y en una segunda etapa por hidrogenación del nitrilo-éster (ácido) monoinsaturado obtenido, en presencia del catalizador de metátesis de la etapa precedente haciendo la función de catalizador de hidrogenación. La reacción de metátesis considerada es una reacción de metátesis cruzada entre un compuesto de ácido o éster monoinsaturado obtenido por lo general por oleoquímica con acrilonitrilo o una reacción de metátesis cruzada entre un compuesto de nitrilo insaturado obtenido por lo general por oleoquímica con un compuesto acrílico, ácido o acrilato, y en este caso, preferentemente, acrilato de metilo.

El método se ha desarrollado a la vista del aprovechamiento de materias primas obtenidas de fuentes naturales renovables. Por lo tanto, se puede aplicar a los compuestos monoinsaturados análogos obtenidos por síntesis química.

La etapa de metátesis se realiza de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



con $R_1 = H$ o $(CH_2)_m-R_4$,
 $R_2 = COOR_5$ o CN ,
 $R_3 = COOR_5$ o CN ,
 $R_4 = H$ o R_2 ,
 $R_5 =$ radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
 $n = 2$ a 13 ,
 $m = 4$ a 11 y,
 R_2 diferente de R_3 .

La fórmula del α,ω -aminoéster (ácido) final sintetizado depende esencialmente de la del compuesto que reacciona con el compuesto acrílico.

En este compuesto obtenido por oleoquímica, es decir, obtenido a partir de ésteres o ácidos grasos naturales renovables, R_1 es ya sea H , ya sea un radical alquilo, ya sea un radical alquilo funcional que comprende una función

trivalente (CN, COOH o COOR).

R₁ será H cuando el éster graso natural se someta, por ejemplo, a una etenólisis o, en ciertos casos, a una pirólisis. La fórmula del α,ω -aminoéster/ácido obtenido se une entonces directamente al radical $-(CH_2)_n-$ del éster graso. Por lo tanto, n será igual a 7 con el ácido oleico, igual a 4 con el ácido petroselénico, igual a 8 a partir de ácido ricinoleico sometido a una hidrólisis, igual a 10 a partir de ácido lesquerólico sometido a una hidrólisis, etc..., de modo que esto se describe en la solicitud de patente francesa publicada con el número FR 2 912 741.

R₁ será un radical alquilo cuando está en $(CH_2)_m-R_4$, R₄ es H. Esto corresponde al uso en el método de un ácido graso natural monoinsaturado tal como por ejemplo los ácidos oleico, palmitoleico, petroselénico, lauroleico, etc...

R₁ será un radical alquilo funcional cuando está en $(CH_2)_m-R_4$, R₄ es un radical que representa una función trivalente CN, COOH o COOR que será idéntica a R₂. Entonces, el compuesto estará en forma de diácido, diéster o dinitrilo. Entonces, será particularmente ventajoso que la fórmula del compuesto presente una simetría que permita optimizar los rendimientos de α,ω -aminoéster/ácido final. La obtención de este tipo de compuestos, en particular mediante metátesis, se describe en las solicitudes de patente FR 2912741, FR0857780, y FR0950704 mencionadas anteriormente.

En lo que se refiere al compuesto acrílico, la elección de la función trivalente R₃ está unida a la naturaleza de la función trivalente del otro compuesto, R₃ debiendo ser nitrilo cuando R₂ es éster/ácido y de forma recíproca éster/ácido cuando R₂ es nitrilo.

Esta reacción conduce a nitrilo-ácidos o a nitrilo-ésteres insaturados.

Preferentemente, la reacción de metátesis cruzada con acrilonitrilo se realiza con un compuesto elegido entre ácido 9-decenoico o 9-decenoato de metilo, obtenidos por este etenólisis de ácido oleico o de oleato de metilo, ácido 10-undecenoico o 10-undecenoato de metilo, obtenidos del craqueo del ácido ricinoleico o del ricinoleato de metilo, ácido oleico u oleato de metilo, ácido 9-octadecenodioico o 9-octadecenodioato de metilo, obtenidos de la homometátesis o de la fermentación de ácido oleico, ácido erúico y erucato de metilo, ácido 12-tridecenoico o 12-tridecenoato de metilo obtenidos del ácido lesquerólico.

La reacción de metátesis cruzada del éster (ácido) acrílico se realiza con un compuesto elegido entre 9-decenonitrilo obtenido de ácido 9-decenoico, 10-undecenonitrilo obtenido de ácido 10-undecenoico, 9-octadecenonitrilo u oleonitrilo, obtenido de ácido oleico, 9-octadecenodinitrilo, obtenido de ácido 9-octadecenodioico, eruconitrilo, 12-tridecenonitrilo obtenido del ácido lesquerólico.

La reacción de metátesis cruzada con un compuesto de tipo acrílico se realiza en condiciones perfectamente conocidas. La reacción de metátesis se realiza preferentemente a una temperatura de reacción comprendida entre 20 °C y 120 °C y la presión está comprendida entre 0,1 MPa y 3 MPa en presencia de un catalizador a base de rutenio. La reacción se realizará preferentemente a baja presión comprendida entre 0,1 MPa y 1 MPa y de forma más preferente a la presión atmosférica cuando la metátesis cruzada conduzca a la formación de un compuesto ligero, por ejemplo etileno, para permitir una liberación fácil. La reacción se puede realizar sin disolvente o en presencia de un disolvente tal como tolueno, xilenos o diclorometano, benceno, clorobenceno o dimetilcarbonato.

La catálisis de la reacción de metátesis ha formado el objeto de muy numerosos trabajos y el desarrollo de sistemas catalíticos sofisticados. Por ejemplo, se pueden mencionar los complejos de tungsteno desarrollados por Schrock *et al* (J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 2771 o Basset *et al*. Angew. Chem., Ed. Engl. 31 (1992) 628.

Más recientemente, han aparecido los catalizadores denominados de Grubbs (Grubbs *et al*. Angew. Chem., Ed. Engl. 34 (1995) 2039 y Organic Letters 1 (1999) 953) que son complejos de rutenio-bencilideno que funcionan en catálisis homogénea.

Por último, se han realizado algunos trabajos para la preparación de catalizadores inmovilizados, es decir, catalizadores cuyo principio activo es el del catalizador homogéneo, en particular los complejos de rutenio-carbeno, pero que está inmovilizado sobre un soporte inactivo. El objetivo de estos trabajos es aumentar la selectividad de la reacción de metátesis cruzada con respecto a reacciones parásitas tales como las « homo-metátesis » entre los reactivos puestos en presencia. Estos se adaptan no solamente a la estructura de los catalizadores, sino también a la incidencia del medio de reacción y los aditivos que se pueden introducir.

Los catalizadores de rutenio se eligen preferentemente entre los catalizadores cargados o no cargados de fórmula general:



en la que:

- a, b, c, d y e son números enteros, idénticos o diferentes, con a y b iguales a 0, 1 o 2; c, d y e iguales a 0, 1, 2, 3 o 4;
- X1 y X2, idénticos o diferentes, representan cada uno un ligando de mono- o multi-quelación, cargado o no; a modo de ejemplos, se podrán mencionar los halogenuros, sulfato, carbonato, carboxilatos, alcoholatos, fenolatos, amiduros, tosilato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis-trifilamiduro, un alquilo, tetrafenilborato y derivados. X1 o X2 pueden estar unidos a (L1 o L2) o al (carbeno C) para formar un ligando bidentado o quelato sobre el rutenio; y
- L1, L2 y L3 idénticos o diferentes, son ligandos dadores de electrones tales como fosfina, fosfito, fosfonita, fosfinita, arsina, estilbina, una olefina o un compuesto aromático, un compuesto de carbonilo, un éter, un alcohol, una amina, una piridina o derivado, una imina, un tioéter, o un carbeno heterocíclico.

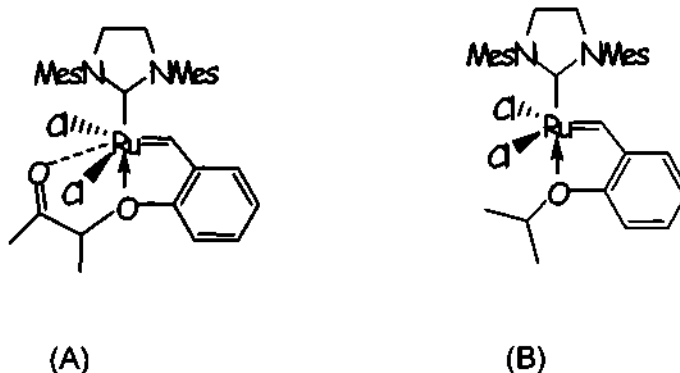
L1, L2 o L3 pueden estar unidos al (carbeno C) para formar un ligando bidentado o quelato, o tridentado.

El (carbeno C) estando representado por la fórmula general: C_(R1)_(R2) para la que R1 y R2 son grupos idénticos o diferentes tales como hidrógeno o cualquier otro grupo hidrocarburo saturado o insaturado, cíclico, ramificado o lineal, o aromático. A modo de ejemplos, se podrán mencionar los complejos de rutenio alquilidenos, bencilidenos o cumulenos tales como los vinilidenos $Ru = C = CHR$ o alenilidenos $Ru = C = C = CR_1R_2$ o indenilidenos.

Un grupo funcional que permita mejorar la retención del complejo de rutenio en un líquido iónico se puede injertar sobre al menos uno de los ligandos X1, X2, L1, L2, o sobre el carbeno C. Este grupo funcional puede estar cargado o no cargado tal como preferentemente un éster, un éter, un tiol, un ácido, un alcohol, una amina, un heterociclo nitrogenado, un sulfonato, un carboxilato, un amonio cuaternario, un guanidinio, un fosfonio cuaternario, un piridinio, un imidazolio, un morfolinio o un sulfonio.

El catalizador de metátesis se puede heterogeneizar opcionalmente sobre un soporte para facilitar su recuperación/reciclado.

Los catalizadores de metátesis cruzada del método de la invención son preferentemente carbenos de rutenio descritos por ejemplo en Aldrichimica Acta, vol 40, n.º 2, 2007, p.45-52. Los catalizadores preferentes son el catalizador Umicore M51 (comercializado por la compañía Umicore) de fórmula (A) que sigue a continuación, y el catalizador de Hoveyda-Grubbs de 2ª generación también denominado Hoveyda II (comercializado por Sigma-Aldrich) de fórmula (B) que sigue a continuación.



El tiempo de reacción se elige en función de los reactivos y las condiciones de funcionamiento realizadas y para conseguir el final de la reacción.

Dado que la metátesis es una reacción equilibrada, conviene desplazar este equilibrio para desplazarse hacia la conversión total. Para este hecho, en el caso en el que el co-producto de la reacción es una olefina ligera tal como etileno, es fácil « desgasificar » el reactor de vez en cuando para forzar la eliminación de las sustancias ligeras y por lo tanto evolucionar a la conversión total. En el caso en el que el co-producto es una olefina más pesada, opcionalmente funcional, la operación de extracción es más delicada en la medida en la que en el medio de reacción, se deben mantener los dos reactivos y el catalizador. Además, si se debe separar al menos en parte el nitrilo-éster (ácido) insaturado por destilación y eliminar las sustancias ligeras antes de la hidrogenación, es necesario proceder de manera que el catalizador de metátesis permanezca en la fracción pesada con el nitrilo-éster (ácido) para su uso en su función de catalizador de hidrogenación. En esta operación, durante la separación no se eliminan del medio los compuestos muy pesados que, por lo tanto se hidrogenarán con la fracción pesada, con la separación produciéndose durante una purificación posterior del aminoácido/éster final.

La otra forma de desplazar el equilibrio es usar un exceso de reactivo, por lo general en el presente documento un exceso de acrilonitrilo o de acrilato de alquilo (en general de metilo). Desde un punto de vista del método, la primera

etapa se realizará cuando ésta finalice con el agotamiento del catalizador de metátesis, el exceso de acrilato o acrilonitrilo se destilará para reciclado, a continuación, en una segunda etapa, el compuesto de α - ω nitrilo-éster/ácido insaturado contenido en el medio reacción se hidrogenará en presencia del metal del catalizador de la 1^{era} etapa en su función de hidrogenación.

La cantidad de catalizador de metátesis de rutenio introducida durante la primera etapa se elige de un modo tal que se asegure toda la transformación posible del reactivo no acrílico contenido en la carga. Se observa que dicho catalizador, en las condiciones de funcionamiento de la etapa de metátesis, al final de la reacción se transforma; se agota o se desactiva y pierde su actividad catalítica al final de la metátesis - a continuación se denominará con el calificativo de « degradado » para dicha reacción. En un método discontinuo, la cantidad de catalizador se puede regular fácilmente para proporcionar la conversión deseada a la degradación total del catalizador.

Al final de la etapa de metátesis, el medio de reacción que contiene el rutenio se somete por lo tanto a una hidrogenación. El catalizador de metátesis de rutenio se degrada al final de la etapa de metátesis, pero el metal está siempre presente en el medio de reacción en una forma apropiada para la etapa de hidrogenación.

La reacción de hidrogenación se realiza de este modo directamente sobre la mezcla de reacción obtenida en la etapa de metátesis y en presencia del catalizador de metátesis residual que hace la función de catalizador de hidrogenación, a presión de hidrógeno y en presencia de una base. La presión está comprendida entre 0,5 MPa y 10 MPa, preferentemente entre 2 MPa y 3 MPa. La temperatura está comprendida entre 50 °C y 150 °C, preferentemente entre 80 °C y 100 °C. La base puede ser, por ejemplo, sosa, potasa, terc-butóxido potásico o amoniaco. La base por lo general se usa con un contenido de un 10 % a un 80 % en moles con respecto al sustrato de nitrilo-éster insaturado.

La reacción de hidrogenación se puede realizar con o sin disolvente. En el caso de una reacción en medio disolvente, los disolventes preferentes usados para las etapas de metátesis y de hidrogenación son los disolventes aromáticos tales como tolueno o los xilenos o un disolvente clorado tal como diclorometano, clorobenceno, dimetilcarbonato.

Al final de esta etapa de hidrogenación realizada sin catalizador específico de hidrogenación, la tasa de transformación de la función nitrilo en la amina primaria es particularmente elevada incluso sin adición de NH_3 y por lo tanto se entiende bien que la reducción de la insaturación olefínica se produce sin que la función carboxilo se haya tocado.

Por lo tanto, se muestra de forma inesperada que el catalizador degradado de metátesis presentaba actividad y selectividad para la hidrogenación de los nitrilo-ácidos o nitrilo-ésteres insaturados de aminoácidos o los amino-ésteres saturados.

El catalizador declarado de metátesis se puede proporcionar opcionalmente con complemento de un catalizador clásico de hidrogenación para la etapa de hidrogenación. Entre los metales usados de forma clásica para la hidrogenación, se pueden mencionar níquel, paladio, platino, rodio o iridio. Preferentemente, el catalizador degradado de metátesis se podrá completar con níquel Raney o paladio sobre carbono.

Por lo tanto, en un modo de realización en particular, la reacción de hidrogenación se realiza en presencia del catalizador degradado de metástasis obtenido en la primera etapa completado con un catalizador de hidrogenación convencional.

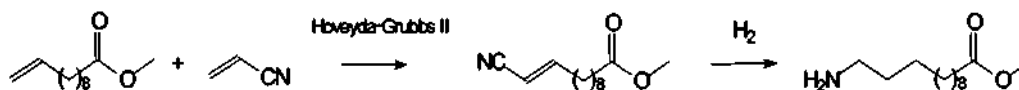
También se puede realizar en presencia de un soporte sólido (carbón, SiC ...) con el fin de simplificar su recuperación.

Los aminoácidos o amino-ésteres obtenidos de acuerdo con el método de la invención se pueden usar como monómeros para la síntesis de poliamidas.

El método de la invención se ilustra con los ejemplos que siguen a continuación.

Ejemplo 1

Metátesis cruzada de undecenoato de metilo con acrilonitrilo seguida de hidrogenación con el catalizador de Hoveyda-Grubbs II:



En un tubo de Schlenk de 50 ml purgado con nitrógeno, se cargan 100 mg de 10-undecenoato de metilo (0,5 mmol), 53 mg de acrilonitrilo (1 mmol) y 10 ml de tolueno destilado sobre benzofenona sódica. Se añaden 9,5 mg de

catalizador de Hoveyda-Grubbs de 2ª generación ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol - proveedor Sigma-Aldrich) y se calienta a 100 °C durante 4 horas.

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que la conversión del 10-undecenoato de metilo es de un 100 % (96 %) molar y que el rendimiento de nitrilo-éster insaturado es de un 95 % molar.

A continuación, la mezcla de reacción se transfiere a una bomba de Parr de 50 ml (22 ml). Se añaden 17 mg de potasa (0,3 mmol) y se presuriza con 2 MPa de hidrógeno. Con agitación magnética, se calienta a 80 °C durante 48 h.

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que la conversión del nitrilo-éster insaturado es de un 100 % molar y que el rendimiento de 12-amino-dodecanoato de metilo es de un 90 % molar.

Ejemplo 2

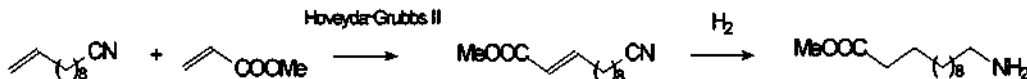
Metátesis cruzada del undecenoato de metilo con acrilonitrilo seguida de hidrogenación con catalizador Umicore M51:

El modo de realización es el mismo que en el ejemplo 1, siendo el catalizador de Hoveyda-Grubbs II reemplazado por 10 mg de catalizador Umicore M51 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol - proveedor Umicore), y siendo la potasa reemplazada por 8,5 mg de terc-butóxido potásico (0,075 mmol).

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que el rendimiento de 12-amino-dodecanoato de metilo es de un 88 % molar.

Ejemplo 3

Metátesis cruzada de undecenonitrilo/acrilato de metilo seguida de hidrogenación con el catalizador de Hoveyda-Grubbs II:



En un tubo de Schlenk de 50 ml purgado con nitrógeno, se cargan 83 mg de 10-undecenonitrilo (0,5 mmol), 86 mg de acrilato de metilo (1 mmol) y 10 ml de tolueno destilado sobre benzofenona sódica. Se añaden 9,5 mg de catalizador de Hoveyda-Grubbs de 2ª generación ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol) y se calienta a 100 °C durante 1 hora.

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que la conversión del 10-undecenonitrilo es de un 100 % y que el rendimiento de nitrilo-éster insaturado es de un 98 %.

A continuación, la mezcla de reacción se transfiere a una bomba de Parr de 50 ml (22 ml). Se añaden 17 mg de terc-butóxido potásico (0,15 mmol) y se presuriza con 2 MPa de hidrógeno. Con agitación magnética, se calienta a 80 °C durante 40 horas.

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que la conversión del nitrilo-éster insaturado es de un 100 % molar y que el rendimiento de 12-amino-dodecanoato de metilo es de un 90 % molar.

Ejemplo 4

Metátesis cruzada de undecenoato de metilo/acrilonitrilo con catalizador de Hoveyda-Grubbs II seguida de hidrogenación con adición complementaria de catalizador de Pd/C:

En un tubo de Schlenk de 50 ml purgado con nitrógeno, se cargan 100 mg de 10-undecenoato de metilo (0,5 mmol), 53 mg de acrilonitrilo (1 mmol) y 10 ml de tolueno destilado sobre benzofenona sódica. Se añaden 3 mg de catalizador de Hoveyda-Grubbs de 2ª generación ($5 \cdot 10^{-3}$ mmol) y se calienta a 100 °C durante 4 horas.

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que la conversión del 10-undecenoato de metilo es de un 98 % y que el rendimiento de nitrilo-éster insaturado es de un 93 %.

A continuación, la mezcla de reacción se transfiere a una bomba de Parr de 50 ml (22 ml). Se añaden 10 mg de catalizador de Pd al 1 %/C y 17 mg de terc-butóxido potásico (0,15 mmol) y se presuriza con 2 MPa de hidrógeno. Con agitación magnética, se calienta a 80 °C durante 48 h.

El análisis de cromatografía en fase gaseosa muestra que la conversión del nitrilo-éster insaturado es de un 90 % y que el rendimiento de 12-amino-dodecanoato de metilo es de un 64 %.

REIVINDICACIONES

1. Método de síntesis de un α,ω -aminoéster (ácido) saturado de cadena larga que comprende de 6 a 17 átomos de carbono, caracterizado por que en una primera etapa se obtiene un nitrilo-éster (ácido) monoinsaturado por reacción de metátesis cruzada entre un primer compuesto acrílico elegido entre acrilonitrilo, ácido acrílico o un éster acrílico y un segundo compuesto monoinsaturado que comprende al menos una función trivalente, nitrilo, ácido o éster, comprendiendo uno de estos compuestos una función nitrilo y el otro una función ácido o éster, en presencia de un catalizador de metátesis de tipo carbenos de rutenio y en una segunda etapa se obtiene el α,ω -aminoéster (ácido) saturado de cadena larga por hidrogenación del nitrilo-éster (ácido) monoinsaturado obtenido en presencia del catalizador de metátesis de la etapa precedente que hace función de catalizador de hidrogenación.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que la etapa de metátesis se realiza de acuerdo con el esquema de reacción siguiente



con

$\text{R}_1 = \text{H}$ o $(\text{CH}_2)_m-\text{R}_4$,
 $\text{R}_2 = \text{COOR}_5$ o CN ,
 $\text{R}_3 = \text{COOR}_5$ o CN ,
 $\text{R}_4 = \text{H}$ o R_2 ,
 $\text{R}_5 =$ radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
 $n = 2$ a 13 , $m = 4$ a 11 y,
 R_2 diferente de R_3 .

3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por que la reacción de metátesis cruzada con acrilonitrilo se realiza con un compuesto elegido entre ácido 9-decenoico, 9-decenoato de metilo, ácido 10-undecenoico, 10-undecenoato de metilo, ácido oleico, oleato de metilo, ácido 9-octadecenodioico, 9-octadecenodioato de metilo, ácido erúxico, erucato de metilo, ácido 12-tridecenoico y 12-tridecenoato de metilo.

4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por que la reacción de metátesis cruzada del éster (ácido) acrílico se realiza con un compuesto elegido entre 9-decenonitrilo, 10-undecenonitrilo, 9-octadecenonitrilo u oleonitrilo, 9-octadecenodinitrilo, erucnitrilo, 12-tridecenonitrilo.

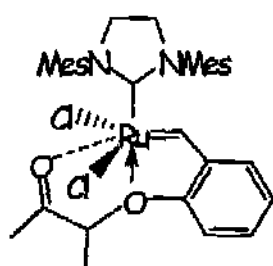
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que la reacción de metátesis se realiza a una temperatura de reacción comprendida entre 20°C y 120°C y bajo una presión comprendida entre $0,1\text{ MPa}$ y 3 MPa y preferentemente comprendida entre $0,1\text{ MPa}$ y 1 MPa .

6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por que la reacción de metátesis se realiza en presencia de un catalizador de rutenio elegido entre los catalizadores cargados o no cargados de fórmula general: $(\text{X}1)_a(\text{X}2)_b\text{Ru}(\text{carbeno C})(\text{L}1)_c(\text{L}2)_d(\text{L}3)_e$ en la que:

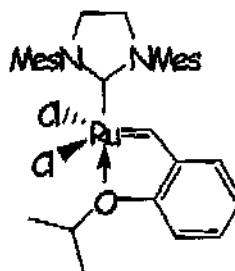
- a, b, c, d y e son números enteros, idénticos o diferentes, con a y b iguales a $0, 1$ o 2 ; c, d y e iguales a $0, 1, 2, 3$ o 4 ;
- $\text{X}1$ y $\text{X}2$, idénticos o diferentes, representan cada uno un ligando de mono- o multi-quelación, cargado o no, elegido preferentemente entre halogenuros, sulfato, carbonato, carboxilatos, alcoholatos, fenolatos, amiduros, tosilo, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis-trifilamiduro, borato de tetrafenilo y derivados. $\text{X}1$ o $\text{X}2$ pueden estar unidos a $\text{Y}1$ o $\text{Y}2$ ($\text{L}1$ o $\text{L}2$) o al (carbeno C) para formar un ligando bidentado o quelato sobre el rutenio; y
- $\text{L}1, \text{L}2$ y $\text{L}3$ idénticos o diferentes, son ligandos dadores de electrones tales como fosfina, fosfito, fosfinita, arsina, estilbina, una olefina o un compuesto aromático, un compuesto de carbonilo, un éter, un alcohol, una amina, una piridina o derivado, una imina, un tioéter, o un carbeno heterocíclico

$\text{L}1, \text{L}2$ o $\text{L}3$ pudiendo estar unidos al (carbeno C) para formar un ligando bidentado o quelato, o tridentado, el (carbeno C) estando representado por la fórmula general: $\text{C}-(\text{R}1)-(\text{R}2)$ para la que $\text{R}1$ y $\text{R}2$ son grupos idénticos o diferentes, preferentemente hidrógeno o cualquier otro grupo hidrocarbonato saturado o insaturado, cíclico, ramificado o lineal, o aromático.

7. Método de acuerdo con la reivindicación 6 caracterizado por que el catalizador de metátesis responde a una de las fórmulas (A) y (B) que siguen a continuación



(A)



(B)

8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado por que la reacción de hidrogenación se realiza sobre la mezcla de reacción obtenida en la etapa de metátesis y en presencia del catalizador de metátesis residual que hace función de catalizador de hidrogenación, bajo presión de hidrógeno y en presencia de una base.

9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por que la reacción de hidrogenación se realiza a una presión comprendida entre 0,5 MPa y 10 MPa, preferentemente entre 2 MPa y 3 MPa y a una temperatura comprendida entre 50 °C y 150 °C, preferentemente entre 80 °C y 100 °C.

10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado por que la reacción de hidrogenación se realiza en presencia de una base elegida entre sosa, potasa, terc-butóxido potásico o amoníaco, con un contenido de un 10 % a un 80 % en moles con respecto al sustrato de nitrilo-éster insaturado.

11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado por que la reacción de hidrogenación se realiza en presencia del catalizador degradado de metátesis obtenido en la primera etapa completado con un catalizador de hidrogenación convencional.