

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 561**

51 Int. Cl.:

**C25B 3/04** (2006.01)

**C07D 307/33** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2012 PCT/EP2012/065858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13026737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2012 E 12745879 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2748353**

54 Título: **Procedimiento para la preparación electroquímica de ésteres de ácido -hidroxicarboxílicos y  $\gamma$ -lactonas**

30 Prioridad:

**24.08.2011 EP 11178688**

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

**28.09.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MALKOWSKY, ITAMAR MICHAEL;  
STECKER, FLORIAN;  
LUTTER, SIMONE;  
ABILLARD, OLIVIER y  
PELZER, RALF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 634 561 T3

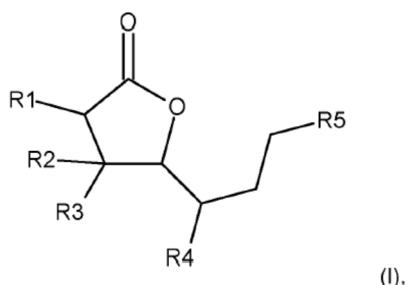
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 electroquímica de ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílicos y  $\gamma$ -lactonas

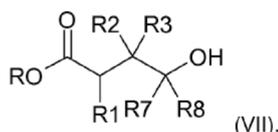
5 La invención se refiere a procedimientos para la preparación electroquímica de ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico y  $\gamma$ -lactonas mediante acoplamiento cruzado reductivo de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con compuestos de carbonilo en una celda electrolítica no dividida, en los cuales se usan: un cátodo de plomo, aleaciones de plomo, cadmio, aleaciones de cadmio, mercurio, acero, carbón vitrificado o diamantes dopados con boro y un electrólito al curso básico con una sal conductora seleccionada de sales de amonio y de fosfonio biscuaternarias y multicuternarias.

La solicitud describe además los derivados de  $\gamma$ -butirolactona de la fórmula I



10 los cuales pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención, así como a su uso como aromatizantes.

La solicitud también describe los ácidos  $\gamma$ -hidroxicarboxílicos y los ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico de la fórmula VII

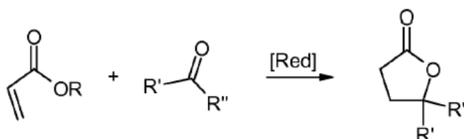


15 que también pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La  $\gamma$ -lactona más importante en la industria es la  $\gamma$ -butirolactona. A nivel industrial se obtiene mediante deshidrociclización de 1,4-butandiol en la fase gaseosa o por medio de hidrogenación de anhídrido de ácido maleico. Otro procedimiento clásico para la obtención de  $\gamma$ -lactonas es la hidrólisis alcalina de ácidos  $\gamma$ -halogenocarboxílicos.

20 Los procedimientos descritos previamente se basan siempre en una estructura de  $C_4$  disustituída existente de modo que pueden realizarse modelos de sustitución en el anillo de modo no convergente. Pero además, también se conocen procedimientos en los cuales el anillo de lactona posterior se constituye solamente mediante un enlace C,C. Estos incluyen por ejemplo el acoplamiento mediante enlace por oxidación del ácido acético con olefinas ( $C_2 + C_2$ ) o la ciclización por medio de hidroperóxido de ter-butilo del ácido acrílico con alcoholes ( $C_3 + C_1$ ). En estos casos, la sustitución en el anillo puede controlarse empleando diestramente los productos de partida correspondientes en la ciclización.

25 Este tipo de síntesis de lactona incluye también el acoplamiento por reducción (dihidrodimerización) de acrilatos y compuestos de carbonilo según el siguiente esquema de reacción:



30 El acoplamiento por reducción de los derivados de ácido acrílico con compuestos de carbonilo puede realizarse mediante agentes reductores tales como magnesio o yoduro de samario (II). Además se describen procedimientos electroquímicos que impiden el uso estequiométrico de un agente químico de reducción. Trabajos fundamentales en este campo se efectuaron en una celda electroquímica dividida sobre un cátodo de charco de mercurio en un electrólito de ácido sulfúrico con densidades de corriente catódica de hasta 2,8 A/dm<sup>2</sup>. En el contexto de estos trabajos se observó el acoplamiento por reducción de acilonitrilo con acetona, lo cual todavía no conduce a las lactonas.

35

A partir de esto, Shono et al. (Tetrahedron Lett. 1980, 21, 5029-5032) han descrito el acoplamiento por reducción de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con aldehídos o cetonas en una celda electroquímica dividida. El electrólito empleado se basó en N,N-dimetilformamida (DMF) con toluensulfonato de N,N,N,N-tetraetilamonio ( $\text{Et}_4\text{NOTs}$ ) como sal conductora. Para la activación del componente carbonilo han sido añadidas cantidades estequiométricas de un clorosilano (cloruro de trimetilsililo, TMSCl). La electrólisis se efectuó a una densidad de corriente de  $0,4 \text{ A/dm}^2$ , la cual está muy lejos de densidades de corriente industrialmente relevantes  $> 1 \text{ A/dm}^2$ . Nobuya et al. (JP 57108274 A) han realizado otro paso hacia la realización industrial usando un electrólito a base de agua. La obtención de las lactonas se efectuó en una celda electrolítica dividida con densidades de corriente de  $10 \text{ A/dm}^2$ . En este caso fue usado un anolito ácido (por ejemplo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10 %) y un catolito con pH regulador por medio de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . En celdas divididas los espacios de ambos electrodos se separan por una membrana. Las celdas no divididas son más favorables y más fáciles de realizar a nivel industrial. Principalmente en procedimientos orgánicos puede partirse de un envejecimiento rápido de la membrana y, por lo tanto, de tiempos de vida útil insatisfactorios.

La publicación US 4,414,079 describe la conversión de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con aldehídos incluso en celdas no divididas empleando, por ejemplo, sulfato de tetra-n-butilamonio como sal conductora. En otro enfoque, Bürger (Katrin Bürger, Tesis doctoral 2003, Universidad de Münster) realiza la conversión de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con aldehídos o cetonas en una celda no dividida. Como electrolitos fueron usadas mezclas binarias de alcoholes (por ejemplo metanol o etanol) con agua o dioxano así como altas concentraciones de sales conductoras (por ejemplo tetra-fluoroborato de tetrabutilamonio,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ). De manera interesante en el sistema descrito han sido empleados electrodos de grafito que debido a su sobretensión de hidrógeno comparativamente alta podrían servir como alternativa para los electrodos de plomo, mercurio y cadmio. Sin embargo, los rendimientos de lactona que pueden obtenerse de acuerdo con este procedimiento son insatisfactorios puesto que en gran medida se forman los correspondientes productos de homo-acoplamiento así como el componente reducido de carbonilo (es decir, el alcohol correspondiente) en calidad de sus productos, a pesar de que el homo-acoplamiento del éster  $\alpha,\beta$ -insaturado se contrarresta por medio de un exceso alto de compuesto de carbonilo. Además, este procedimiento se basa en el uso de electrolitos a base de disolventes orgánicos binarios (alcohol con agua o alcohol con dioxano), con lo cual se requiere una separación complicada del producto del solvente después de la electrólisis. Por esto, el uso de disolventes que contienen alcohol también es desventajoso porque durante la electrólisis el alcohol se oxida (en aldehído y más allá). De esta manera se pierde solvente costoso y el aldehído resultante tiene que separarse de manera dispendiosa.

Como el objetivo fundamental de la invención puede considerarse, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para la obtención electroquímica de  $\gamma$ -lactonas y ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico mediante acoplamiento cruzado de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con compuestos de carbonilo, en el cual se impidan las desventajas del estado de la técnica, principalmente el empleo de celdas electroquímicas divididas, de pequeñas densidades de corriente ( $< 1 \text{ A/dm}^2$ ) y la ocurrencia de reacciones secundarias que reduzcan los rendimientos. Este objetivo se logra mediante las formas de realización descritas y reivindicadas en lo sucesivo.

La presente invención se refiere por consiguiente a procedimientos para la preparación electroquímica de ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico y/o  $\gamma$ -lactonas mediante acoplamiento usado reductivo de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con compuestos de carbonilo en una celda electrolítica no dividida, caracterizados porque el material de cátodo se selecciona del grupo compuesto por plomo, aleaciones de plomo, cadmio, aleaciones de cadmio, mercurio, acero, carbón vitrificado y diamantes dopados con boro, y porque se usa un electrólito acuoso básico, con al menos una sal conductora seleccionada de sales bis-cuaternarias y multi-cuaternarias de amonio y fosfonio.

En el contexto de esta invención, por compuesto de carbonilo se entiende un aldehído o una cetona, preferiblemente un aldehído. Los compuestos de carbonilo de la invención presentan de preferencia una baja solubilidad en agua de menos de  $100 \text{ g/l}$ , preferiblemente de menos de  $50 \text{ g/l}$ , de modo particularmente preferido de menos de  $30 \text{ g/l}$ , respectivamente a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el grupo carbonilo de los compuestos carbonilo preferiblemente están enlazados grupos de alquilo y/o de arilo que también pueden contener otros grupos funcionales (por ejemplo grupos alcohol, éter, carbonilo, ácido carboxílico, etc.), y los cuales pueden ser grupos alquilo, alquileo o arileno interrumpidos por oxígeno, azufre o nitrógeno. Particularmente se prefieren compuestos alifáticos de carbonilo que además del grupo carbonilo no presentan otros heteroátomos. Compuestos carbonilo adecuados son, por ejemplo, pentanal, 2-metilpentanal, hexanal, 2-etilhexanal, heptanal, 4-formiltetrahidropirano, 4-metoxibenzaldehído, 4-ter-butilbenzalaldehído, 4-metilbenzalaldehído, glioxal, glutaraldehído, metilglioxal, ciclohexenona, ciclohexanona, dietilcetona. Compuestos carbonilo particularmente preferidos son pentanal, 2-metilpentanal, hexanal y heptanal.

Por un éster  $\alpha,\beta$ -insaturado en el contexto de esta invención pueden entenderse derivados de acrilato que pueden estar sustituidos en posición 2 y 3, independientemente uno de otro, en cuyo caso en la posición 3 también son posibles dos sustituyentes. Los sustituyentes son preferiblemente grupos alquilo, átomos de halógeno, grupos alcoxi de  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , residuos de alquilo, alquileo o arileno interrumpidos por oxígeno, azufre o nitrógeno, grupos nitrilos así como grupos nitro. Se prefieren los sustituyentes del grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, ter-butilo, trifluorometilo, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi, metileno, etileno, propileno, isopropileno, bencilideno, nitrilo y nitro. Particularmente se prefieren sustituyentes del grupo metilo, etilo, metoxi, etoxi. El éster  $\alpha,\beta$ -insaturado es preferiblemente un éster de alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , de modo particularmente preferido un éster de alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_5$ , muy preferiblemente un éster de metilo o de etilo. Los ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados de acuerdo con la invención presentan de

preferencia una solubilidad baja en agua de menos de 100 g/l, preferiblemente de menos de 50 g/l, de modo particularmente preferido de menos de 20 g/l, respectivamente a 20 °C.

Los ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados y los compuestos de carbonilo son los productos de partida del acoplamiento reductivo de acuerdo con la invención.

5 Un electrolito acuoso en el sentido de esta invención contiene, además de los productos de partida, además agua, al menos una sal conductora y al menos un regulador de pH componentes. De preferencia, el electrolito contiene además también al menos un formador de complejos y/o al menos un inhibidor de corrosión del ánodo como componentes adicionales. El electrolito acuoso en su totalidad con todos los componentes, incluidos los productos de partida, en lo sucesivo también se denomina electrolito de reacción. La composición acuosa que corresponde al  
10 electrolito de reacción sin los productos de partida también se denomina en lo sucesivo electrolito de soporte. El electrolito acuoso de reacción se caracteriza por una fracción de agua preferiblemente de al menos 20 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 50 % en peso, principalmente de al menos 75 % en peso respecto de todos los electrolitos acuosos de reacción.

15 El electrolito de reacción de acuerdo con la invención contiene además una sal conductora seleccionada de sales biscuaternarias y multicuternarias de amonio y fosfonio, la cual suprime la formación catódica de hidrógeno. Además de estas sales biscuaternarias y multicuternarias de amonio y de fosfonio, preferiblemente no se usan otras sales conductoras. En general, la sal conductora se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 2,5 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 1,5 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,5 % en peso, de modo particularmente preferible de 0,05 a 0,25 % en peso respecto de todos los electrolitos acuosos de reacción. Sales conductoras  
20 particularmente adecuadas son sales biscuaternarias de amonio y fosfonio (EP 635587 A). Particularmente se prefiere el empleo de hidróxido de bis(dibutiletil)hexametilendiamonio como sal conductora para el electrolito. Como contraiones se toman en consideración, por ejemplo, sulfato, hidrosulfato, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, haluros, fosfatos, carbonatos, fosfatos de alquilo, carbonatos de alquilo, nitrato, alcoholatos, hidróxido, tetra-fluoroborato o perclorato. Además, en calidad de sales conductoras se toman en consideración los ácidos derivados de los aniones previamente mencionados, es decir por ejemplo ácido sulfúrico,  
25 ácidos sulfónicos y ácidos carboxílicos. Además, como sales conductoras también son adecuados líquidos iónicos. Líquidos iónicos adecuados se describen en "Ionic Liquids in Synthesis", editor Peter Wasserscheid, Tom Welton, editorial Wiley VCH, 2003, capítulos 1 a 3 así como en la publicación DE 102004011427 A.

30 Además, el electrolito de reacción contiene al menos un regulador de pH con un intervalo de de regulación a un valor de pH de 7 a 11, preferiblemente de 8 a 10, para la regulación del pH de los protones resultantes durante la formación anódica de oxígeno. Reguladores de pH adecuados son, por ejemplo, hidrofosfato o hidrocarbonato, preferiblemente en forma de sus sales sódicas. Particularmente se prefiere el empleo de hidrofosfato disódico como regulador de pH para el electrolito. En términos generales, se emplea al regulador de pH en una cantidad en el intervalo de 0,9 a 8 % en peso, preferiblemente de 4 a 7 % en peso respecto de todo el electrolito acuoso de  
35 reacción.

Además, el electrolito de reacción contiene preferiblemente uno o varios inhibidores de corrosión del ánodo tal como los boratos conocidos para estos propósitos, preferiblemente diborato disódico y ácido ortobórico en una cantidad que el intervalo de 0,4 a 3 % en peso, preferiblemente de 1 a 2 % en peso respecto de todo el electrolito acuoso de reacción.

40 Además, el electrolito de reacción contiene preferiblemente uno o varios formadores de complejos con el fin de impedir la precipitación de iones de hierro y de plomo. A manera de ejemplo pueden mencionarse el tetraacetato de etilendiamina (EDTA), trietanolamina (TEA), trietilamina, triacetato de nitrilo, preferiblemente EDTA en una cantidad en el intervalo de 0 a 1 % en peso, de preferencia 0,1 a 0,5 % en peso respecto de todo el electrolito acuoso de reacción, y/o TEA en una cantidad en el intervalo de 0 a 0,5 % en peso, de preferencia 0,05 a 0,2 % en peso  
45 respecto de todo el electrolito acuoso de reacción. En lugar de TEA también puede usarse trietilamina en una cantidad de 0 a 0,5 % en peso, de preferencia 0,05 a 0,2 % en peso respecto de todo el electrolito acuoso de reacción.

50 Como material del ánodo pueden usarse materiales conocidos del ánodo; en las celdas no divididas habitualmente se emplean materiales que tienen una sobretensión baja de oxígeno, por ejemplo acero al carbono, carbón vitrificado, acero, mercurio, cadmio, platino, hierro, níquel, magnetita, plomo, aleaciones de plomo o dióxido de plomo. Preferiblemente se emplea un ánodo hecho de acero, hierro, plomo o una aleación de plomo.

55 Como cátodo se emplea plomo, aleaciones de plomo, cadmio, aleaciones de cadmio, mercurio, acero, carbón vitrificado o electrodos de diamante dopados con boro. Como materiales del cátodo preferiblemente se emplean plomo, aleaciones de plomo, cadmio, acero y carbón vitrificado. De modo particularmente preferido se emplean como materiales de cátodo el plomo y las aleaciones de plomo.

En el electrolito acuoso de reacción de acuerdo con la invención, los productos de partida orgánicos (ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados y compuestos de carbonilo) así como los productos resultantes (ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico y

5  $\gamma$ -lactonas) se presentan como fase orgánica de una emulsión. El mantenimiento de la emulsión durante la electrólisis puede garantizarse agitando de modo mecánica tal como removiendo o bombeando el electrólito a las celdas de electrólisis, o sino también adicionando emulsionantes adecuados que estabilizan la emulsión. La emulsión se mantiene preferiblemente durante la electrólisis mediante agitación mecánica tal como remoción o bombeo del electrólito. Después de efectuada electrólisis puede lograrse la segregación de la emulsión, por ejemplo determinando la agitación o adicionando un agente floculante adecuado. Después de segregar la emulsión en una fase acuosa y una orgánica, los productos y los productos de partida no convertidos pueden separarse fácilmente con la fase orgánica del electrólito acuoso. De esta manera se simplifica la separación de los productos del electrólito.

10 En la electrólisis de acuerdo con la invención, los productos de partida, ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados y compuestos de carbonilo, se emplean de preferencia en proporción esencialmente equimolar. La proporción molar del éster  $\alpha,\beta$ -insaturado empleado al compuesto de carbonilo empleado habitualmente se encuentra entre 0,25 y 4, preferiblemente entre 0,5 y 2, de modo particularmente preferido entre 0,8 y 1,2. Mientras que después del procedimiento hasta ahora conocido para el acoplamiento reductivo de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con compuestos de carbonilo se emplea un exceso de compuesto de carbonilo para suprimir el homo-acoplamiento del éster, el procedimiento de la invención presenta una alta selectividad a favor del producto de acoplamiento cruzado de éster  $\alpha,\beta$ -insaturado y compuesto de carbonilo. Al usar los productos de partida en proporción esencialmente equimolares, con el procedimiento de la invención pueden obtenerse rendimientos particularmente buenos para el producto de acoplamiento cruzado. De preferencia se emplea el éster  $\alpha,\beta$ -insaturado en una cantidad de 1 a 25 % en peso, de modo particularmente preferido de 5 a 10 % en peso respecto de todo el electrólito acuoso de reacción.

La electrólisis se realiza habitualmente a una densidad de corriente de al menos 1 A/dm<sup>2</sup>, de preferencia a 1 a 4 A/dm<sup>2</sup>. Pero también es posible realizar la electrólisis a una densidad de corriente superior de hasta 20 A/dm<sup>2</sup>.

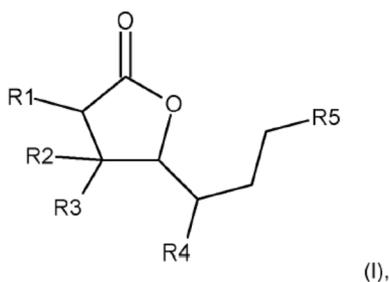
La electrólisis de la invención habitualmente se realiza a una temperatura de 20 a 60 °C y a presión normal.

25 La electrólisis se puede llevar a cabo de modo continuo como también discontinuo y en todas las celdas electrolíticas no divididas usuales como, por ejemplo, en celdas de vaso o celdas de placas y celdas con bastidor o celdas de electrodos de lecho fijo o lecho fluido. Se puede usar tanto la conexión monopolar como también bipolar de los electrodos. Se prefiere bombear o agitar el electrolito en la celda electrolítica, con lo cual también puede mantenerse su presencia como emulsión. Son muy particularmente adecuadas las celdas de separación capilar, de conexión bipolar o las celdas de placas apiladas en las cuales los electrodos están diseñados como placas y se encuentran dispuestos en plano paralelo (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2009 electronic release, editorial VCH Weinheim, Volume Electrochemistry, capítulo 3. Electrochemical Cells y capítulo 5, Organic Electrochemistry, subcapítulo 5.4.3. Electrochemical Cells).

30 En una celda electrolítica no dividida, los espacios del ánodo y del cátodo no están separados entre sí por una membrana. Estas celdas no divididas son más favorables y más fáciles de realizar a nivel industrial. Principalmente en procedimientos orgánicos, al usar celdas divididas se produce un envejecimiento rápido de la membrana lo cual tiene como consecuencia tiempos insatisfactorios de vida útil.

40 En el procedimiento de la invención, para el acoplamiento cruzado reductivo electroquímico de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con compuestos de carbonilo, la  $\gamma$ -lactona o el éster correspondiente de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico puede generarse sólo o como mezclas. En caso de necesidad, el éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico generado eventualmente puede hacerse reaccionar después del acoplamiento cruzado reductivo electroquímico mediante transesterificación para generar  $\gamma$ -lactona. La transesterificación en  $\gamma$ -lactona puede efectuarse a manera de ejemplo calentando el éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico en presencia de ácido. Si es necesario, de la mezcla de reacción puede extraerse el alcohol liberado en este caso con el fin de desplazar la reacción en dirección de la  $\gamma$ -lactona. Por el contrario, en caso de ser necesario, puede hacerse reaccionar la  $\gamma$ -lactona eventualmente generada después del acoplamiento cruzado reactivo electroquímico mediante transesterificación (alcoholisis) para generar éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico, por ejemplo calentando la  $\gamma$ -lactona en soluciones alcalinas, no acuosas, alcohólicas. A continuación, el éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico puede seguir haciéndose reaccionar mediante saponificación para producir ácido libre o sal de ácido carboxílico. Para esto, se calienta el éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico por ejemplo con soluciones acuosas, alcalinas. Como alternativa, el ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico libre o su sal también pueden prepararse directamente a partir de la  $\gamma$ -lactona mediante saponificación. Esto puede efectuarse a manera de ejemplo calentando la  $\gamma$ -lactona en soluciones acuosas, alcalinas.

Otro objeto de la solicitud son los derivados de  $\gamma$ -butirolactona de la fórmula general I que puede prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención

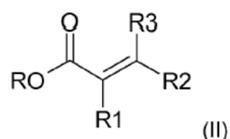


en la cual

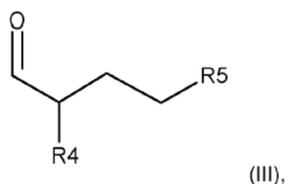
R1, R2 y R3 representan respectivamente, de manera independiente, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, preferiblemente un hidrógeno, un grupo metilo o etilo, y

- 5 R4 y R5 representan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de C, preferiblemente 1 a 3 átomos de C, en cuyo caso R4 y R5 representan residuos idénticos.

Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse mediante el acoplamiento cruzado electroquímico de la invención de los ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados de la fórmula II

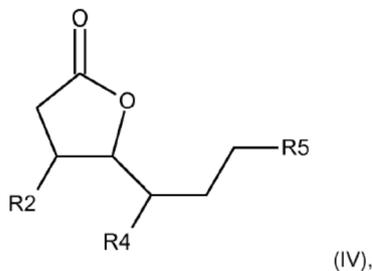


- 10 con 2-alquil-alcanales de la fórmula III



en la cual R1 a R5 tienen el mismo significado que en los compuestos de la fórmula I y R representa un grupo alquilo, habitualmente un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C, preferiblemente con 1 a 5 átomos de C, de modo muy particularmente preferible un grupo metilo o etilo.

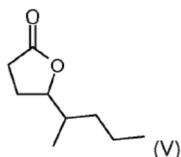
- 15 Son objeto preferido de la solicitud los derivados de  $\gamma$ -butirolactona de la fórmula general IV que pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención



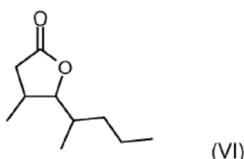
en la cual

- 20 R2 representa un hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, preferiblemente un hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y R4 y R5 representan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de C, preferiblemente 1 a 3 átomos de C, en cuyo caso R4 y R5 representan residuos idénticos. Los compuestos de la fórmula IV pueden prepararse mediante el acoplamiento cruzado electroquímico de la invención de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados de la fórmula II (con R1 y R3 respectivamente como hidrógeno) con 2-alquil-alcanales de la fórmula III.

Los 2-alkil-alkanales de la fórmula III pueden prepararse a manera de ejemplo mediante condensación aldólica de alcanales con 3 a 6 átomos de C (propanal, butanal, pentanal, o hexanal). Particularmente se prefieren los derivados de  $\gamma$ -butirolactona 4-(2-pentil)butirolactona

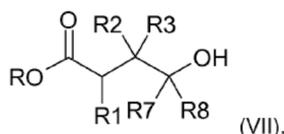


5 y 3-metil-4-(2-pentil)butirolactona



que pueden prepararse mediante el acoplamiento cruzado electroquímico de la invención de ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido crotonico con 2-metilpentanal.

10 Otro objeto de la solicitud son los ácidos  $\gamma$ -hidroxicarboxílicos y los ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílicos de la fórmula general VIII que pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención



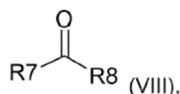
en la cual

R1, R2, R3 y R7 representan respectivamente, de manera independiente, un hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, preferiblemente un hidrógeno, un grupo metilo o etilo,

15 R representa un hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, y R8 representa un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de C.

20 Son objeto preferido de la solicitud los ácidos  $\gamma$ -hidroxicarboxílicos y los ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico de la fórmula general VIII, que pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento de la invención, en la cual R1, R2 y R3 representan respectivamente, de manera independiente, un hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, preferiblemente un hidrógeno, un grupo metilo o etilo, R representa un hidrógeno o un grupo alquilo, habitualmente un hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de C, R7 representa un hidrógeno, y R8 representa un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de C.

Los compuestos de la fórmula VIII pueden prepararse mediante el acoplamiento cruzado electroquímico de la invención de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados de la fórmula II con el compuesto de carbonilo de la fórmula VIII



25 en la cual R7 y R8 tienen el mismo significado que en los compuestos de la fórmula VIII.

Grupos alquilo en el sentido de la solicitud pueden ser tanto ramificados como no ramificados, tanto lineales como cíclicos y tanto saturados como insaturados (incluso poliinsaturados). De preferencia presentan 1 a 20, de modo particularmente preferido 1 a 6 átomos de C. De preferencia no presentan heteroátomos.

30 Grupos arilo en el sentido de la solicitud son residuos aromáticos de preferencia con 5 a 20 átomos de C.

Otro objeto de la solicitud es el uso de los derivados de  $\gamma$ -butirolactona de la fórmula I de acuerdo con la invención, de preferencia los derivados de  $\gamma$ -butirolactona de la fórmula IV, de modo particularmente preferido 4-(2-pentil)butirolactona o 3-metil-4-(2-pentil)butirolactona como sustancias aromatizantes o fragantes. La 4-(2-

pentil)butirolactona tiene un aroma similar a la pera y la 3-metil-4-(2-pentil)butirolactona tiene un aroma similar a la madera.

### Ejemplos de realización

La invención se explica ahora más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

#### 5 Ejemplo 1

Obtención electroquímica de ésteres etílicos de ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico y 4-pentilbutirolactona mediante acoplamiento cruzado reductivo de éster etílico de ácido acrílico con hexanal usando hexanal en exceso.

10 El éster etílico de ácido acrílico (1,7 % en peso) y el hexanal (29,7 % en peso) se emulsionaron en un electrolito acuoso (0,16 % en peso de hidróxido de bis(dibutiletíl)hexametildiamonio (Aquat), 0,38 % en peso de EDTA, 0,14 % en peso de TEA, 1,45 % en peso de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y 5,84 % en peso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en agua a pH de 10) (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción) y a una densidad de corriente de 2,23 A/dm<sup>2</sup> y una temperatura de 20 °C en una celda de pote se sometieron a la electrólisis galvanostática. El caudal de flujo fue de 2 F/mol de este. Como electrodos fueron usados un ánodo de acero y un cátodo de plomo (área del electrodo de 0,1 dm<sup>2</sup> y distancia de 1 cm). Para controlar la reacción se estudió por medio de cromatografía de gases el extracto de metilsulfato de metiltributilamonio (extracto de MTBE) de una muestra de la descarga de electrólisis. Para la 4-pentilbutirolactona se logró un rendimiento de 0,1 % y para el éster etílico del ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico correspondiente un rendimiento de 2,9 %. Esto correspondía a un rendimiento total de los productos diana de 3,0 % del rendimiento teórico.

#### Ejemplo 2

20 Obtención electroquímica de éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico y 4-pentilbutirolactona mediante acoplamiento cruzado reductivo de éster etílico de ácido acrílico con hexanal usando los productos de partida en proporción equimolar.

25 Se hicieron reaccionar el éster etílico de ácido acrílico (5,9 % en peso) y hexanal (6,0 % en peso) (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción) y se analizaron tal como se describe en el ejemplo 1. Para la 4-pentilbutirolactona se logró un rendimiento de 23,7 % y para el correspondiente éster etílico del ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico un rendimiento de 48,0 %. Esto correspondía a un rendimiento total de productos diana de 71,7 % del rendimiento teórico.

#### Ejemplo comparativo 1

30 Obtención electroquímica de éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico y 4-pentilbutirolactona mediante acoplamiento cruzado reductivo de éster etílico de ácido acrílico con hexanal usando hexanal en exceso.

35 De manera correspondiente al acoplamiento reductivo descrito por Bürger, se disolvieron éster etílico de ácido acrílico (1,7 % en peso) y hexanal (29,7 % en peso) en un electrolito (17,0 % en peso de tetrafluoroborato de tetrabutilamina ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) en una mezcla 3:1 de dioxano y etanol) (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción) y a una densidad de corriente primero de 2,23 A/dm<sup>2</sup> y una temperatura de 21 °C en una celda electrolítica de pote se sometieron a la electrólisis galvanostática. El caudal de corriente fue de 2 F/mol de éster. En el transcurso de la electrólisis la densidad de corriente disminuyó a 0,73 A/dm<sup>2</sup>. Como electrodos se usaron un ánodo de platino y un cátodo de grafito (área de los electrodos de 0,1 dm<sup>2</sup> y distancia de 1 cm). Para controlar la reacción se estudió mediante cromatografía de gases el extracto de metilsulfato de metiltributilamonio de una muestra de la descarga de electrólisis. Para la 4-pentilbutirolactona se logró un rendimiento de 2,0 % y para el correspondiente éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico un rendimiento de 0,2 %. Esto correspondía a un rendimiento total de productos diana de 2,2 % del rendimiento teórico.

#### Ejemplo comparativo 2

45 Obtención electroquímica de éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico y 4-pentilbutirolactona mediante acoplamiento cruzado reductivo de éster etílico de ácido acrílico con hexanal usando los productos de partida en proporción equimolar.

50 Se hicieron reaccionar el éster etílico de ácido acrílico (5,9 % en peso) y hexanal (6,0 % en peso) a 22 °C (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción) y a continuación se analizaron tal como se describe en el ejemplo comparativo 1, en cuyo caso la densidad de corriente permaneció constante durante la realización del experimento. Para la 4-pentilbutirolactona se logró un rendimiento de 16,5 % y para el correspondiente éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxipelargónico un rendimiento de 0,7 %. Esto correspondía a un rendimiento total de productos diana de 17,2 % del rendimiento teórico.

**Ejemplo 3**

Obtención de lactonas de whisky

- 5 Se emulsionaron éster etílico de ácido crotonico (6,9 % en peso) y pentanal (5,2 % en peso) en un electrolito acuoso (0,16 % en peso de hidróxido de bis(dibutiletíl)hexametildiamonio (Aquat), 0,38 % en peso de EDTA, 0,14 % en peso de TEA, 1,45 % en peso de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y 5,84 % en peso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en agua a un pH de 10) (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción) y a una densidad de corriente de 2,23 A/dm<sup>2</sup> y una temperatura de 25 °C en una celda electrolítica de bastidor se sometieron a electrolisis galvanostática. El caudal de corriente fue de 2 F/mol de éster. Como electrodos se usaron un ánodo de acero y un cátodo de plomo (área de los electrodos de 0,1 dm<sup>2</sup> y distancia de 1 cm). Para controlar la reacción se estudia mediante cromatografía de gases el extracto de MTBE de una muestra de la descarga de electrolisis. Para la 3-metil-4-butil-butirolactona (lactona de whisky) se logró un rendimiento de 68,5 % y de 24,2 % para el correspondiente éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico. Esto correspondía a un rendimiento total de productos diana de 92,7 % del rendimiento teórico.

**Ejemplo 4**

Obtención de 4-(2-pentil)butirolactona

- 15 Se hicieron reaccionar de modo electroquímico el éster etílico de ácido acrílico (5,9 % en peso) y 2-metilpentanal (6,0 % en peso) de manera correspondiente al ejemplo 3 (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción). En tal caso, para la 4-(2-pentil)butirolactona se logró un rendimiento de 88,4 %.

**Ejemplo 5**

Obtención de 3-metil-4-(2-pentil)butirolactona

- 20 Se hicieron reaccionar de modo electroquímico el éster etílico de ácido crotonico (6,7 % en peso) y 2-metilpentanal (5,9 % en peso) de manera correspondiente al ejemplo 3 (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción). En tal caso, para la 4-(2-pentil)butirolactona se logró un rendimiento de 66,7 % y de 26,6 % para el correspondiente éster etílico de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico. Esto correspondía a un rendimiento total de productos diana de 93,2 % del rendimiento teórico.

**25 Ejemplo 6**

Obtención de 3,3-dimetil-4-pentilbutirolactona

- 30 Se hicieron reaccionar de modo electroquímico el éster metílico de ácido 3,3-dimetilacrílico (4,9 % en peso) y hexanal (4,3 % en peso) de manera correspondiente al ejemplo 3 (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción). En tal caso, para la 3,3-dimetil-4-pentilbutirolactona se logró un rendimiento de 37,2 %.

**Ejemplo 7**

Obtención de 2-metil-4-butilbutirolactona

- 35 Se hicieron reaccionar de modo electroquímico el éster etílico de ácido metacrílico (6,7 % en peso) y pentanal (5,2 % en peso) de manera correspondiente al ejemplo 3 (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción). En tal caso, para la 2-metil-4-butilbutirolactona se logró un rendimiento de 81,0 %.

**Ejemplo 8**

Obtención de 2-metil-4-(2-pentil)butirolactona

- 40 Se hicieron reaccionar de modo electroquímico el éster etílico de ácido metacrílico (6,7 % en peso) y metilpentanal (5,9 % en peso) de manera correspondiente al ejemplo 3 (todos los datos de % en peso se refieren a todo el electrolito acuoso de reacción). En tal caso, para la 2-metil-4-(2-pentil)butirolactona se logró un rendimiento de 70,9 %.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación electroquímica de ésteres de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico y/o  $\gamma$ -lactonas mediante acoplamiento cruzado reductivo de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con compuestos de carbonilo en una celda electrolítica no dividida, caracterizado porque el material del cátodo se selecciona del grupo compuesto por plomo, aleaciones de plomo, cadmio, aleaciones de cadmio, mercurio, acero, carbón vitrificado y diamantes dopados con boro, y porque se emplea un electrólito acuoso básico con al menos una sal conductora seleccionada de sales bisquaternarias y multiquaternarias de amonio y fosfonio.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados con los compuestos de carbonilo se emplean en una proporción esencialmente equimolar.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los productos de partida ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados y compuestos de carbonilo, así como los productos del acoplamiento cruzado reductivo de estos productos de partida se encuentran presentes en forma de emulsión en el electrólito acuoso.
4. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sal conductora es una sal bisquaternarias de amonio o de fosfonio.
5. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material del cátodo se selecciona del grupo compuesto por plomo, aleaciones de plomo, cadmio, acero y carbón vitrificado.
6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material de ánodo se selecciona del grupo compuesto por acero al carbono, carbono vitrificado, acero, mercurio, cadmio, platino, hierro, níquel, magnetita, plomo, aleaciones de plomo o dióxido de plomo.
7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el electrólito acuoso contiene al menos un regulador de pH con un intervalo de regulación a un valor de pH de 7 a 11.
8. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el electrólito acuoso contiene adicionalmente uno o varios inhibidores de corrosión del ánodo.
9. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el electrólito acuoso contiene adicionalmente uno o varios formadores de complejos.
10. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la proporción molar del éter  $\alpha,\beta$ -insaturado empleado a el compuesto de carbonilo empleado se encuentra entre 0,25 y 4.
11. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el compuesto de carbonilo es un aldehído.
12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico generado es transesterificado en un paso subsiguiente del procedimiento para generar  $\gamma$ -lactona.
13. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la  $\gamma$ -lactona generada es transesterificada en un paso subsiguiente del procedimiento para generar éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico.
14. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la  $\gamma$ -lactona generada y/o el éster de ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico generado es saponificado en un paso subsiguiente del procedimiento para generar ácido  $\gamma$ -hidroxicarboxílico.