

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 421**

51 Int. Cl.:

C07C 67/307 (2006.01)

C07C 67/32 (2006.01)

C07C 69/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2015 PCT/EP2015/063634**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193392**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2015 E 15728903 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3157900**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico**

30 Prioridad:

18.06.2014 EP 14172874

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

22.01.2020

73 Titular/es:

**SALTIGO GMBH (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 40
51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**VON DEM BRUCH, KARSTEN y
SCHERWITZKI, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 738 421 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 ésteres de ácido 2-haloacrílico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico a partir de diésteres de ácido 2-hidroximetil- o 2-halometil- o 2-clorosulfoniloximetil-2-halomalónico. Otro objeto de la invención son diésteres de ácido 2-halometil-2-halo-malónico o diésteres de ácido 2-clorosulfoniloximetil-2-halomalónico novedosos, que pueden usarse para la preparación de los ésteres de ácido 2-haloacrílico.

10 Los ésteres de ácido 2-haloacrílico sustituidos, en particular ésteres de ácido 2-fluoroacrílico representan productos de partida para la síntesis de polímeros. Éstos pueden usarse por ejemplo como plásticos en fibras ópticas y como aditivos poliméricos en fármacos.

Por la bibliografía se conocen distintos procedimientos para la preparación de ésteres de ácido fluoroacrílico.

15 Por Journal of Fluorine Chemistry, 55, 1991, pág. 149 - 162 se conoce un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido 2-fluoroacrílico mediante hidrólisis de ésteres de ácido α -hidroximetil- α -fluoromalónico, descarboxilación posterior y nueva esterificación. El procedimiento presenta el inconveniente de que se obtienen rendimientos únicamente bajos.

20 Además se conoce por el documento JP 2001172223 preparar ésteres de ácido 2-fluoroacrílico sustituidos a partir de ésteres de ácido 2,2-bromo-fluoropropiónico. Es desventajoso en este procedimiento que los productos de partida apenas estén disponibles y se obtienen solo bajos rendimientos, por consiguiente no es económico el procedimiento.

25 En el documento EP 415 214 A se describe un procedimiento de cuatro etapas para la preparación de un éster de ácido 2-fluoroacrílico partiendo de 2,3-dicloro-1-propeno. Otros procedimientos para la preparación de derivados de ácido 2-fluoroacrílico partiendo de 3-hidroxi-2-fluoro-propionatos mediante reacción con cloruro de ácido toluenosulfónico y eliminación del tosilato producido en presencia de ftalimida de potasio se conocen por Journal of Fluorine Chemistry, 1993, 60, pág. 149-162 y por Coll. Czech. Chem. Commun., 1983, 48, pág. 319-326. Los procedimientos mencionados previamente tienen en común que por motivos económicos y técnicos de seguridad no son deseables.

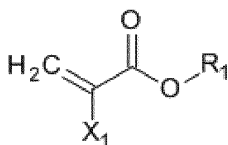
Otro procedimiento para la preparación de derivados de ácido 2-fluoro-acrílico mediante reacción de 3-hidroxi-2-fluoro-propionatos con agentes extractores de agua se conoce por Bull. Soc. Chem. Fr., 1975, pág. 1633 - 1638. Es desventajoso en este procedimiento igualmente el bajo rendimiento de producto.

35 Por los documentos EP 249 867 A y EP 203 462 A se conocen procedimientos para la preparación de ésteres de ácido 2-fluoro-acrílico, en los que se hace reaccionar 2-fluoromalonato de dimetilo en una primera etapa de procedimiento con formaldehído para dar 2-hidroximetil-2-fluoro-malonato de dimetilo, que en una segunda etapa con descarboxilación y deshidratación se transforma en ácido 2-fluoroacrílico. En una tercera etapa se obtienen mediante esterificación del ácido 2-fluoroacrílico con un alcohol los correspondientes ésteres de ácido 2-fluoroacrílico.

45 También estos procedimientos tienen en común que o bien son inadecuados por motivos técnicos de seguridad para la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico o proporcionan rendimientos de reacción demasiado bajos debido a demasiadas etapas de procedimiento.

Por tanto, existe además una necesidad de un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido 2-halo-acrílico, que supere los inconvenientes del estado de la técnica y con el que puedan prepararse ésteres de ácido 2-haloacrílico sustituidos de manera eficaz en procesos técnicamente viables.

50 Por tanto, el objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV)



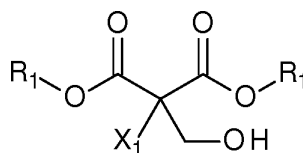
(IV)

55 en la que

R₁ representa alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆ y

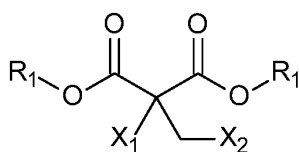
X_1 representa flúor,
que comprende la etapa

5 a) reacción de compuestos de fórmula (II),



(II)

10 y/o compuestos de fórmula (III),



(III)

15 en los que en cada caso R_1 y X_1 tienen el significado mencionado para la fórmula (IV) y los dos restos R_1 son idénticos o distintos, preferentemente idénticos,

y en el que X_2 en la fórmula (III) representa cloro, clorosulfiniloxi o bromo,

20 en presencia de base seleccionada del grupo que está constituido por hidróxidos, amidas, alcoholatos, carbonatos, hidrogenofosfatos, fosfatos de metal alcalinotérreo o alcalino y en presencia de disolventes seleccionados del grupo que está constituido por éteres, amidas, sulfonas y sulfóxidos para dar compuestos de fórmula (IV) a temperaturas de 120 °C a 170 °C.

25 En presencia de la base de acuerdo con la invención se obtienen los compuestos de fórmula (IV) a partir de los compuestos de fórmula (II) con disociación de dióxido de carbono y alcohol (R_1OH).

En presencia de la base de acuerdo con la invención se obtienen los compuestos de fórmula (IV) a partir de los compuestos de fórmula (III) con disociación de dióxido de carbono y haluro de metilo (CH_3X_2).

30 En otra forma de realización se obtienen los compuestos de fórmula (IV) a partir de los compuestos de fórmula (III), cuando es X_2 = clorosulfiniloxi, con disociación de dióxido de carbono, de dióxido de azufre y de cloruro de metilo. Por clorosulfiniloxi se entiende el resto -OSO-Cl.

35 Preferentemente, R_1 representa metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-, i-, s- o t-butilo, n-pentilo o n-hexilo, en particular representa metilo o etilo. De manera especialmente preferente R_1 representa metilo.

En una forma de realización, X_2 en las fórmulas (I) a (IV) indicadas representa cloro o bromo. De manera especialmente preferente, X_2 representa cloro. En otra forma de realización, X_2 en las fórmulas (I) a (IV) indicadas representa flúor, cloro, clorosulfiniloxi o bromo.

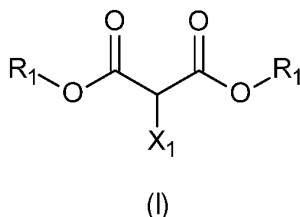
40 Los compuestos especialmente preferentes de fórmula (IV) son 2-fluoroacrilato de metilo y 2-fluoroacrilato de etilo, prefiriéndose más 2-fluoroacrilato de metilo.

Los compuestos especialmente preferentes de fórmula (II) son 2-fluoro-2-hidroximetil-malonato de dimetilo y 2-fluoro-2-hidroximetil-malonato de dietilo, prefiriéndose más 2-fluoro-2-hidroximetil-malonato de dimetilo.

45 Los compuestos especialmente preferentes de fórmula (III) son 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dimetilo y 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dietilo, prefiriéndose más 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dimetilo. Además, los compuestos especialmente preferentes de fórmula (III) son 2-fluoro-2-clorosulfiniloxi-metil-malonato de dietilo y 2-fluoro-2-clorosulfiniloximetil-maloato de dimetilo.

50 La preparación de los compuestos de fórmula (II) usados como producto de partida se conoce en general mediante hidroximetilación de 2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (I) con formaldehído por los documentos EP 249 867 A

y EP 203 462 A. Los compuestos de fórmula (I)



5 en la que R₁ y X₁ tienen los significados indicados anteriormente, se conocen igualmente y pueden prepararse según procedimientos conocidos (por ejemplo a partir de los correspondientes malonatos de dialquilo mediante halogenación o a partir de 2-cloro-malonatos de dialquilo mediante intercambio de halógeno).

10 La preparación de los compuestos de fórmula (III) usados como producto de partida puede realizarse mediante reacción de compuestos de fórmula (II) con un agente de halogenación.

Como agente de halogenación pueden usarse agentes de fluoración, agentes de cloración o agentes de bromación. Los agentes de halogenación comprenden por ejemplo cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, cloruro de sulfurilo, bromuro de sulfurilo y haluros de hidrógeno tal como fluoruro, cloruro o bromuro de hidrógeno. Un agente de halogenación o bien agente de cloración especialmente preferente es cloruro de tionilo.

El procedimiento de halogenación puede realizarse en presencia o en ausencia de un disolvente.

20 Los disolventes adecuados para la halogenación comprenden por ejemplo clorohidrocarburos tal como por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono; hidrocarburos aromáticos, eventualmente clorados tal como por ejemplo tolueno, xileno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,3-diclorobenceno y 1,4-diclorobenceno; hidrocarburos alifáticos tal como por ejemplo hexano, heptano, ciclohexano y metilciclohexano o mezclas de los disolventes mencionados anteriormente.

25 El procedimiento de halogenación puede realizarse en presencia o en ausencia de una base. Las bases adecuadas comprenden por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio, carbonato de sodio o de potasio, alcóxido de sodio o de potasio, amoníaco, aminas orgánicas tal como trietilamina, tributilamina o piridina, o mezclas de las bases mencionadas anteriormente.

30 El procedimiento de halogenación puede realizarse por ejemplo a una temperatura en el intervalo de -20 °C a 200 °C, preferentemente a de 50 °C a 90 °C, o además preferentemente a de 0 °C a 50 °C, o adicionalmente además preferentemente a de 80 °C a 120 °C, o adicionalmente además preferentemente a de 110 ° a 170 °C.

35 En la reacción del compuesto de fórmula general (II) con cloruro de tionilo puede obtenerse como producto un diéster de ácido 2-fluoro-2-clorosulfiniloximetil-malónico (X₂= O-SO-Cl). Este compuesto se obtiene por ejemplo en la reacción del compuesto de fórmula general (II) con cloruro de tionilo a temperaturas de 0 a 50 °C. En la reacción del compuesto de fórmula general (II) con cloruro de tionilo en presencia de una base a temperaturas más altas, por ejemplo a temperaturas de 80 a 120 °C, se obtiene por el contrario el correspondiente diéster de ácido clorometilmalónico. En ausencia de una base, en la reacción del compuesto de fórmula general (II) con cloruro de tionilo se obtiene por el contrario el correspondiente diéster de ácido clorometilmalónico solo a temperaturas más altas, por ejemplo a temperaturas de 110 a 170 °C.

45 Los compuestos de fórmula (III) usados como alternativa o adicionalmente como producto de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención son novedosos y por tanto al igual que su preparación están comprendidos conjuntamente por la invención.

50 En una forma de realización preferente se usan como producto de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención los compuestos de fórmula (III).

La ventaja con respecto al estado de la técnica conocido ha de observarse en que el procedimiento de acuerdo con la invención no discurre a través de la preparación del ácido 2-haloacrilico libre. Por consiguiente se suprime una etapa de esterificación adicional.

55 Preferentemente se usan como bases hidróxidos de metal alcalino seleccionados de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, amidas de metal alcalino seleccionadas de amida de sodio o dietilamida de litio, alcoholatos de metal alcalino seleccionados de metilato de sodio o terc-butilato de potasio, carbonatos de metal alcalino seleccionados de carbonato de sodio o carbonato de potasio, hidrogenofosfatos de metal alcalino seleccionados de hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, dihidrogenofosfato de sodio o dihidrogenofosfato de potasio, o fosfatos de

metal alcalino seleccionados de fosfato de trisodio, fosfato de tripotasio.

De manera especialmente preferente se usan como bases hidrogenocarbonato de sodio o de potasio.

- 5 El procedimiento se realiza de acuerdo con la invención en presencia de disolventes seleccionados del grupo que está constituido por éteres, amidas, sulfonas y sulfóxidos.

10 Los disolventes adecuados comprenden del grupo de los éteres por ejemplo dioxano, del grupo de amidas por ejemplo N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida y N-metil-pirrolidona, del grupo de sulfonas por ejemplo sulfolano; y del grupo de sulfóxidos por ejemplo dimetilsulfóxido. Un disolvente especialmente preferente es N-metil-pirrolidona.

15 El procedimiento se realiza de acuerdo con la invención a una temperatura en el intervalo de 120 a 170 °C, preferentemente a de 140 a 160 °C.

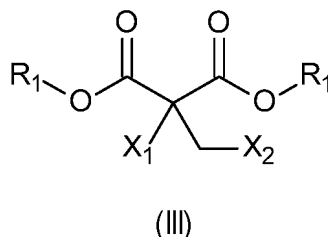
Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención es posible la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV) de manera ventajosa en gran parte sin la formación de productos secundarios perturbadores.

20 La purificación de los ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV) puede realizarse según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante extracción con disolventes o preferentemente mediante destilación. El procesamiento posterior de los ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV) del procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse sin embargo también sin acondicionamiento posterior.

25 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV) en altos rendimientos y en alta pureza de manera técnicamente sencilla y segura. El procedimiento de acuerdo con la invención no requiere la manipulación de productos químicos que debido a su potencial de riesgo requieren gasto especial y puede realizarse sin problemas también a escala más grande. Sobre todo es sorprendente que el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV) en altos rendimientos y en alta pureza.

Los ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV) preparados de acuerdo con la invención son adecuados en particular para la preparación de plásticos y aditivos poliméricos en fármacos.

35 Otro objeto de la invención son 2-clorosulfiniloximetil-2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (III)

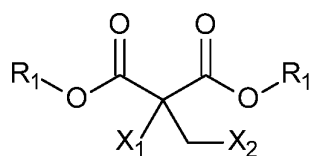


en la que

- 40 R_1 representa alquilo C_1-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 y
 X_1 representa flúor y
 X_2 representa clorosulfiniloxi.

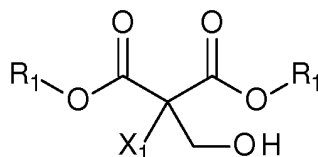
45 Preferentemente, R_1 es un grupo etilo o metilo, de manera especialmente preferente un grupo metilo. Los 2-clorosulfiniloximetil-2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (III) no se conocían hasta ahora según el estado de la técnica. Tal como se ha descrito anteriormente, pueden usarse éstos como como producto de partida para la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico.

50 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la preparación de 2-clorosulfiniloximetil-2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (III)



(III)

(X₂ = clorosulfiniloxi) mediante reacción de 2-hidroximetil-2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (II)



(II)

5

con cloruro de tionilo a temperaturas de 0 a 50 °C, en el que en las fórmulas (II) y (III) tienen R₁, X₁ y X₂ el significado indicado anteriormente.

10 Preferentemente, R₁ es un grupo etilo o metilo, de manera especialmente preferente un grupo metilo.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención, sin limitar ésta a ese respecto.

Ejemplos

15

Ejemplo 1: Preparación de 2-fluoro-2-hidroximetil-malonato de dimetilo (de manera análoga a lo descrito en el documento EP-A-0203462 o EP-A-0249867).

20

A una solución preparada a temperatura ambiente de 8 g de hidrogenocarbonato de potasio en 80 g de una solución acuosa al 30 % de formaldehído se dosificaron a una temperatura interna de 20 a 25 °C 100 g de 2-fluoromalonato de dimetilo en el intervalo de 1 hora. Tras agitar posteriormente durante 1 hora a temperatura ambiente se obtuvieron 112 g de producto en una pureza de aprox. el 88 % mediante extracción con acetato de etilo y concentración del extracto en forma de un aceite incoloro, que a temperatura ambiente solidificó rápidamente para dar un sólido incoloro. El producto se recristalizó en tolueno para la purificación posterior.

25

Ejemplo 2: Preparación de 2-fluoro-2-hidroximetil-malonato de dietilo (de manera análoga a lo descrito en el documento EP-A-0203462 o EP-A-0249867).

30

A una solución preparada a temperatura ambiente de 7 g de hidrogenocarbonato de potasio en 70 g de una solución acuosa al 30 % de formaldehído se dosificaron tras adición de 7,0 g de etanol 100 g de 2-fluoromalonato de dietilo en el intervalo de 1 hora a una temperatura interna de 20 a 25 °C. Tras agitar posteriormente durante 3 horas a temperatura ambiente se obtuvieron 122 g de producto en una pureza de aprox. el 84 % mediante extracción con acetato de etilo y concentración del extracto en forma de un aceite beige pálido. El producto se recristalizó en tolueno para la purificación posterior.

35

Ejemplo 3: Preparación de 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dimetilo (de acuerdo con la invención)

40

Se mezclaron 60 g del producto del ejemplo 1 a de 0 a 5 °C con 300 g de cloruro de tionilo, transformándose la suspensión que se produce de manera primaria tras breve tiempo en una solución transparente, beige claro. Tras agitar posteriormente durante 1 hora a de 0 a 5 °C se añadieron a esta temperatura 1,8 g de trietilamina, se calentó la mezcla de reacción hasta reflujo y se calentó durante 48 horas bajo reflujo. El residuo que queda tras la concentración posterior hasta sequedad se suspendió en 200 g de diclorometano y la solución resultante se lavó de manera neutra a temperatura ambiente con 200 g de una solución acuosa al 5 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio. La fase orgánica se concentró de nuevo hasta sequedad y el residuo que queda se destiló de manera fraccionada con aprox. 10 mbares. Se obtuvieron justamente 50 g de un aceite amarillento con una pureza >98 % (aprox. 75 % d. t.).

45

Ejemplo 4: Preparación de 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dietilo (de acuerdo con la invención)

50

Se mezclaron 100 g del producto del ejemplo 2 a de 0 a 5 °C con 400 g de cloruro de tionilo, formándose tras breve tiempo una solución transparente, marrón. Tras agitar posteriormente durante 1 hora a de 0 a 5 °C se añadieron a

esta temperatura 5,0 g de trietilamina, se calentó la mezcla de reacción hasta reflujo y se calentó durante 48 horas bajo reflujo. El residuo que queda tras la concentración posterior hasta sequedad se suspendió en 300 g de diclorometano y la solución resultante se lavó de manera neutra a temperatura ambiente con 300 g de una solución acuosa al 5 % en peso de hidrogenocarbonato de sodio. Mediante concentración de la fase orgánica hasta sequedad se obtuvieron justamente 107 g de un aceite beige con una pureza de aprox. el 91 % (aprox. 88 % d. t.). El producto pudo destilarse de manera fraccionada para la purificación posterior en un rendimiento de destilación de aprox. el 80 % d. t. con 20 mbares.

Ejemplo 5: Preparación de 2-fluoro-2-clorosulfiniloximetil-malonato de dimetilo (de acuerdo con la invención)

Se fundieron 60 g del producto del ejemplo 1 y como masa fundida se dosificó a temperatura ambiente en 80 g de cloruro de tionilo dispuestos previamente. Tras agitar posteriormente durante 5 horas a temperatura ambiente se concentró la mezcla de reacción a vacío hasta sequedad. Como fondo quedaron 86 g de un aceite beige con una pureza del 90 % (aprox. 90 % d. t.).

Ejemplo 6: Preparación de 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dimetilo a partir de 2-fluoro-2-clorosulfiniloximetil-malonato de dimetilo (de acuerdo con la invención)

Se destilaron de manera fraccionada 68 g del producto del ejemplo 5 con 20 mbares. Se obtuvieron como destilado 27,7 g de un aceite incoloro con una pureza de justamente el 97 % (aprox. 60 % d. t.).

Ejemplo 7: Preparación de 2-fluoroacrilato de metilo a partir de 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dimetilo (de acuerdo con la invención)

En una mezcla de 100 g de N-metil-pirrolidona, 70 g de carbonato de sodio y 5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol se dosificaron con 300 mbares y 150 °C 50 g del producto del ejemplo 3 en aprox. 4 h. Se obtuvieron 27 g de un líquido incoloro con una pureza del 88 % (aprox. 93 % d. t.). El producto pudo destilarse de manera fraccionada para la purificación posterior con adición de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en un rendimiento de destilación de aprox. el 92 % d. t. a vacío.

Ejemplo 8: Preparación de 2-fluoroacrilato de metilo a partir de 2-fluoro-2-hidroximetil-malonato de dimetilo (de acuerdo con la invención)

Una mezcla preparada a temperatura ambiente de 50 g de N-metil-pirrolidona, 30 g de carbonato de sodio, 2,5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol y 50 g del producto del ejemplo 1 se calentó a vacío con 300 mbares lentamente hasta 150 °C. El destilado que se produce a este respecto se lavó de manera libre de metanol a 0 °C con una solución acuosa al 20 % en peso de cloruro de sodio. Se obtuvieron 24 g de un líquido incoloro con una pureza del 96 % (aprox. 82 % d. t.).

El producto pudo destilarse de manera fraccionada para la purificación posterior con adición de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol en un rendimiento de destilación de aprox. el 92 % d. t. a vacío.

Ejemplo 9: Preparación de 2-fluoroacrilato de metilo a partir de 2-fluoro-2-clorosulfiniloximetil-malonato de dimetilo (de acuerdo con la invención)

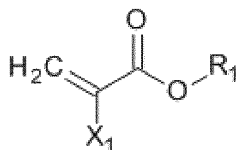
En una mezcla de 40 g de N-metil-pirrolidona, 32 g de carbonato de sodio y 1,4 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol se dosificaron con 300 mbares y 130 °C 48,6 g del producto del ejemplo 5 en aprox. 4 h. El destilado que se produce a este respecto se lavó a 0 °C con agua. Se obtuvieron 14,8 g de un líquido incoloro con una pureza de justamente el 88 % (aprox. 82 % d. t.).

Ejemplo 10: Preparación de 2-fluoroacrilato de etilo a partir de 2-fluoro-2-clorometil-malonato de dietilo (de acuerdo con la invención)

En una mezcla de 100 g de N-metil-pirrolidona, 24 g de carbonato de sodio y 2,5 g de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol se dosificaron con 300 mbares y 140 °C 50,7 g producto destilado del ejemplo 4 en aprox. 3 h. Se obtuvieron como destilado 16,2 g de un líquido incoloro con una pureza del 80 % (aprox. 47 % d. t.). El producto bruto pudo liberarse de metanol mediante lavado con una solución acuosa al 20 % en peso de cloruro de sodio a 0 °C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido 2-haloacrílico de fórmula (IV)



(IV)

5

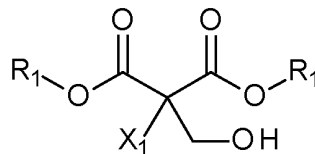
en la que

10 R_1 representa alquilo C_1-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 y X_1 representa flúor,

que comprende la etapa:

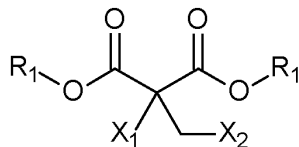
15

a) reacción de compuestos de fórmula (II),



(II)

y/o compuestos de fórmula (III),



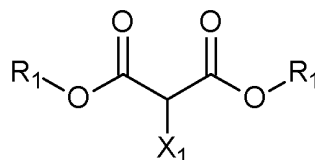
(III)

20

en los que en cada caso R_1 y X_1 tienen el significado mencionado para la fórmula (IV) y los dos restos R_1 son idénticos o distintos, preferentemente idénticos,

25 y en el que X_2 en la fórmula (III) representa cloro, bromo o clorosulfinilo, en presencia de base seleccionada del grupo que está constituido por hidróxidos, amidas, alcoholatos, carbonatos, hidrogenofosfatos, fosfatos de metal alcalinotérreo o alcalino y en presencia de disolventes seleccionados del grupo que está constituido por éteres, amidas, sulfonas y sulfóxidos para dar compuestos de fórmula (IV) a temperaturas de 120 °C a 170 °C.

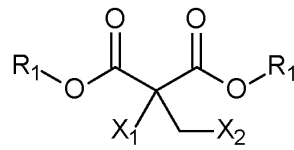
30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los compuestos de fórmula (II) se preparan mediante hidroximetilación de 2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (I) con formaldehído,



(I)

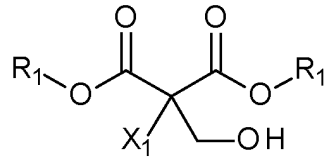
35 en la que R_1 y X_1 tienen los significados mencionados en la reivindicación 1.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los compuestos de fórmula (III) se preparan mediante reacción de compuestos de fórmula (II) con un agente de halogenación.



(III)

mediante reacción de 2-hidroximetil-2-halo-malonatos de dialquilo de fórmula (II)



(II)

5

con cloruro de tionilo a temperaturas de 0 a 50 °C, en donde en las fórmulas (II) y (III), R₁, X₁ y X₂ tienen el significado indicado en la reivindicación 10.