



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 381**

51 Int. Cl.:
C07D 213/20 (2006.01)
C09K 19/34 (2006.01)
B01J 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04008314 .9**
96 Fecha de presentación : **06.04.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1584617**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

54 Título: **Dicianoamidas de alquilpiridinio como disolventes polares.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.06.2010

73 Titular/es: **Lonza AG.**
Münchensteinerstrasse 38
4052 Basel, CH

72 Inventor/es: **Taeschler, Christoph**

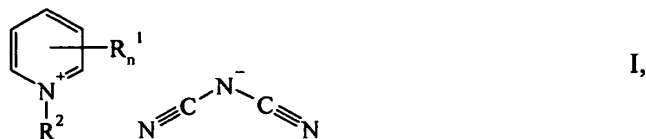
74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Dicianoamidas de alquilpiridinio como disolventes polares.

La invención se refiere a dicianoamidas de alquilpiridinio de la fórmula



en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono y n significa un número entero comprendido entre 0 y 3 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes, y siendo R^2 alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono. La invención se refiere así mismo a su obtención a partir de halogenuros de alquilpiridinio y de dicianoamidas alcalinas así como a su empleo como disolventes polares.

Las dicianoamidas de alquilpiridinio de la fórmula I son líquidos iónicos. Se entiende por líquidos iónicos, en general, las sales que contienen cationes orgánicos y que son líquidas a la temperatura ambiente. El intervalo de temperaturas, en el que pueden ser empleados los líquidos iónicos como disolventes, cubre las temperaturas comprendidas desde -60°C hasta más de 300°C . Estos líquidos se han dado a conocer en los últimos años como disolventes adecuados para el medio ambiente para una “química verde” como consecuencia de sus buenas propiedades de solvatación y de su baja volatilidad.

De manera usual, los cationes en los líquidos iónicos son bases cuaternarias de amonio o de fosfonio monovalentes, o son cationes de bases nitrogenadas aromáticas que, en caso dado, están substituidas con grupos alquilo, con átomos de halógeno o con grupos ciano y que pueden contener otros heteroátomos tales como el O o el S. Ejemplos de cationes nitrogenados son los iones de imidazolio, de oxazolio, de pirazinio, de pirazolio, de piridazinio, de piridinio, de pirrolidinio, de pirimidinio, de tiazolio y de triazolio. Los iones de imidazolio y de pirrolidinio son los más frecuentemente empleados. En las fórmulas estructurales se representa la carga localizada sobre el heteroátomo (en la mayoría de los casos nitrógeno) o deslocalizada en el centro del anillo. Ambas formas de representación son equivalentes.

Los aniones típicos en los líquidos iónicos son el acetato, el AlCl_4^- , el AsF_6^- , el BF_4^- , el bromuro, el CF_3SO_3^- , el $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, el $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, el $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, el $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, el $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, el cloruro, el CN^- , el FeCl_3^- , el NO_3^- , el PF_6^- , el piruvato, el trifluórometanosulfonato, el oxalato o el SCN^- . El AlCl_4^- , el AsF_6^- , el BF_4^- y el PF_6^- son los que se emplean más frecuentemente.

Los materiales de partida para la obtención de los líquidos iónicos pueden ser adquiridos, por ejemplo, en las firmas Merck KGaA, Darmstadt o IoLiTec, A. Bosmann, Dr. T. Schubert G.b.R., Freiburg.

Los líquidos iónicos con iones de piridinio y su empleo han sido divulgados, entre otras, en las publicaciones US-A-2455331, WO-A1-02/34863, WO-A2-03/004727, US-A1-2004/0038031 y US-A1-2004/0031685.

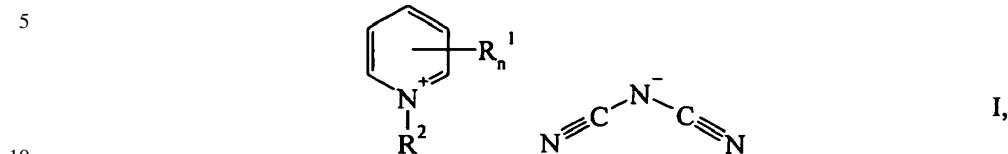
Otras aplicaciones conocidas de los líquidos iónicos a base de piridinio han sido divulgadas en las publicaciones de los autores A. Ikeda *et al.* Chemistry Letters 2001, 1154-1155; M. Grätzel *et al.* J. Phys. Chem. B 107, 2003, 13280-13285; G.L. Rebeiro y B.M. Khadilkar Synthesis 3, 2001, 370-372; A.J. Carmichael y M.J. Earle Organic Letters 1, 1999, 997-1000; A. Boesmann *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. 40, 2001, 2697-2699 y de A. Eleuteri y D. Capaldi Org. Proc. Res. Dev. 4, 2000, 182-189.

Han sido divulgado líquidos iónicos, que contienen un ión de dicianoamida (dicianoamida de *N,N*-dialquilimidazolio, de *N,N*-dialquilpirrolidinio y de tetraalquilamonio) en las publicaciones de los autores D.R. MacFarlane, *et al.* Chem. Commun. 2001, 1430-1431; S.A. Forsyth *et al.* Chem. Commun. 2002, 714-715 y D.R. MacFarlane, *et al.* Green Chemistry. 4, 2002, 444-448. Todas las dicianoamidas de *N,N*-dialquilimidazolio, de *N,N*-dialquilpirrolidinio y de tetraalquilamonio divulgadas se preparan a partir de los correspondientes yoduros de imidazolio, de pirrolidinio y de tetraalquilamonio con dicianoamida de plata ($\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3)$). No han sido divulgadas otras formas de obtención así como tampoco han sido divulgados ejemplos para la obtención de las dicianoamidas citadas a partir de otros halogenuros.

La tarea de la presente invención consistía en poner a disposición nuevos líquidos iónicos y procedimientos económicos para su obtención. Los nuevos compuestos deberían poder ser eliminados definitivamente de una manera respetuosa con el medio ambiente una vez utilizados.

Esta tarea se resuelve por medio de la reivindicación 1.

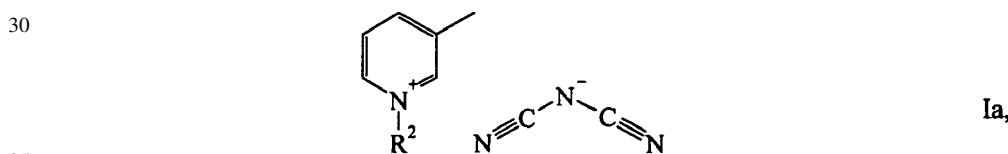
Se reivindican dicianoamidas de alquilpiridinio de la fórmula



15 en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono y n significa un número entero comprendido entre 0 y 3 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes, y siendo R^2 alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono.

20 En este caso, y a continuación, la expresión “alquilo con 1 a n átomos de carbono” significa un grupo alquilo no ramificado o ramificado con 1 hasta n átomos de carbono. Alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono representa, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, 1,4-dimetil-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 1,5-dimetil-hexilo, nonilo, decilo y 4-etil-1,5-dimetilhexilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo o eicosilo.

25 Las dicianoamidas de alquilpiridinio preferentes son los compuestos de la fórmula I, en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, de manera especialmente preferente significa metilo y etilo, y n significa un número entero comprendido entre 0 y 2 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes, y siendo R^2 alquilo con 2 hasta 8 átomos de carbono. Son especialmente preferentes las dicianoamidas de alquilpiridinio que corresponden a la fórmula



en la que R^2 significa alquilo con 4 hasta 8 átomos de carbono.

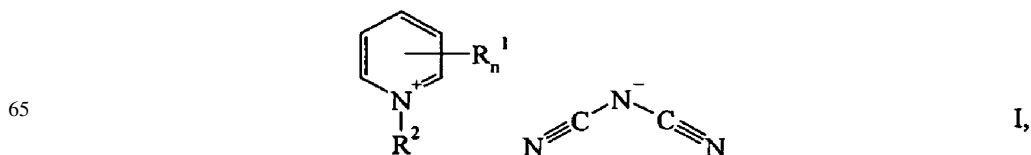
40 Los aniones, que son empleados de manera usual en los líquidos iónicos, tienen el inconveniente de que se forman, con ocasión de su eliminación térmica definitiva, frecuentemente residuos que contienen halógenos y que contienen metales. En la eliminación térmica definitiva de las dicianoamidas de alquilpiridinio de conformidad con la invención no se forman estos desechos.

45 Por medio de la estructura aromática, los líquidos iónicos, de conformidad con la invención, con cationes basados en piridina, en caso dado substituidos, abren un intervalo de polaridad más amplio que, por ejemplo, el de aquellos que están constituidos a partir de iones de amonio cuaternario.

50 La solubilidad en agua de las dicianoamidas de alquilpiridinio, de conformidad con la invención, puede regularse por medio del número y de las longitudes de las cadenas de los sustituyentes R_n^1 y R^2 en los compuestos de conformidad con la invención en una amplitud del intervalo que va desde “completamente miscible con agua” hasta “no miscible con agua”. De este modo, por ejemplo, las dicianoamidas de *N*-butil-piridinio y de *N*-butil-3-metilpiridinio son miscibles con agua, mientras que las dicianoamidas de *N*-octil-3-metil-piridinio y de *N*-octil-piridinio no son miscibles con agua. De igual manera la miscibilidad con disolventes tales como, por ejemplo, la acetona, el acetonitrilo, el DMSO, el acetato de etilo, el hexano, el cloruro de metileno, los ácidos orgánicos, el carbonato de propileno, el sulfuro de carbono, el THF, el tolueno u otros líquidos iónicos orgánicos está determinada esencialmente de manera

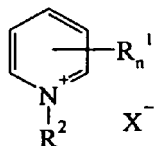
55 concomitante también por los grupos laterales R_n^1 y R^2 .

60 Un procedimiento para llevar a cabo la obtención de las dicianoamidas de alquilpiridinio, de conformidad con la invención, de la fórmula



ES 2 340 381 T3

en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono y n significa un número entero comprendido entre 0 y 3 y los restos R^1 , en caso dado presentes, son iguales o diferentes y siendo R^2 alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, comprende la reacción de un compuesto de la fórmula



II

en la que R_n^1 y R^2 se definen como precedentemente y X significa un átomo de halógeno elegido entre el grupo constituido por flúor, cloro, bromo y yodo, en caso dado en presencia de agua, con una dicianoamida alcalina.

En este caso, y a continuación, se entenderá por dicianoamidas alcalinas las dicianoamidas de los metales alcalinos litio, sodio, potasio así como sus mezclas y sus hidratos.

Las dicianoamidas alcalinas pueden ser empleadas en forma de producto sólido, en solución o en suspensión, de manera especialmente preferente son empleadas en forma de solución o de suspensión acuosa.

En una forma preferente de realización, la relación molar entre los reactivos constituidos por el halogenuro de alquilpiridinio : dicianoamida alcalina se encuentra situada en un intervalo comprendido entre 0,2 : 1 y 5 : 1,0, de manera especialmente preferente se encuentran en la relación de 1 : 1. Los productos de partida no convertidos pueden separarse fácilmente de las dicianoamidas de alquilpiridinio formadas.

En una variante del procedimiento preferente se lleva a cabo la reacción de los halogenuros de alquilpiridinio y de las dicianoamidas alcalinas en presencia de agua en una relación molar entre la suma de los reactivos y el agua comprendida entre 2 : 0 y 2 : 100, de manera preferente comprendida entre 2 : 10 y 2 : 30, de manera especialmente preferente comprendida entre 2 : 15 y 2 : 25.

El procedimiento, de conformidad con la invención, se caracteriza frente a los procedimientos conocidos por la obtención de líquidos iónicos con iones de dicianoamida porque puede eliminarse la obtención de $Ag(C_2N_3)$ como compuesto intermedio.

Como consecuencia de la elevada concentración de los compuestos de partida en el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden obtenerse las dicianoamidas de alquilpiridinio de una manera sorprendentemente sencilla y económica directamente a partir de los halogenuros de alquilpiridinio y de las dicianoamidas alcalinas. De este modo se elimina la elaboración costosa de los desechos formados, que contienen plata. Por otra parte, en el procedimiento de conformidad con la invención no solamente pueden emplearse yoduros sino que también pueden emplearse los otros halogenuros mucho más económicos, sin pérdidas de rendimiento.

En otra variante preferente del procedimiento se emplean, en función del número y de las propiedades de los restos R_n^1 y respectivamente R^2 , además del agua, también otros disolventes tales como, por ejemplo, la acetona, el acetonitrilo, los alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono, el cloroformo, el dicloroetano, el dietiléter, el DMSO, el acetato de etilo, el hexano, el cloruro de metileno, el carbonato de propileno, el sulfuro de carbono, el THF, el tolueno y/o el xileno como solubilizantes.

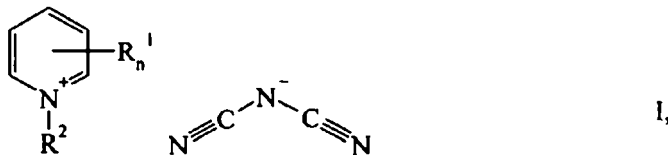
En una forma preferente de realización se purifican las dicianoamidas de alquilpiridinio por medio de un procedimiento de extracción. Las dicianoamidas de alquilpiridina y los halogenuros alcalinos formados pueden ser aislados de una manera especialmente preferente en presencia de agua por medio de una separación de fases. Cuando ya esté presente agua en la solución de la reacción, las dicianoamidas de alquilpiridinio que, por lo demás son completamente miscibles con agua, forman también un límite de las fases por medio de los halogenuros alcalinos que se forman durante la reacción (efecto de precipitación por salificación). Este efecto de precipitación por salificación puede reforzarse por medio del aporte de sales, por ejemplo durante la extracción.

Por otra parte, pudo observarse, de manera sorprendente, que podían extraerse a partir de las soluciones acuosas las dicianoamidas de alquilpiridinio que son perfectamente solubles en agua por sí mismas, con disolventes orgánicos no miscibles con agua de baja polaridad tal como, por ejemplo, el cloruro de metileno.

La piridina y las diversas alquilpiridinas se presentan en fuentes naturales tales como, por ejemplo, en el alquitrán de hulla y son aisladas en las mismas de una manera técnicamente sencilla y en grandes cantidades. Puesto que los imidazoles no tienen un origen natural, las dicianoamidas de alquilpiridinio de conformidad con la invención tienen una ventaja en cuanto a costes frente a las dicianoamidas de imidazolio conocidas. Las piridinas sustituidas pueden ser obtenidas según una pluralidad de métodos. La N-alquilación de la piridina se lleva a cabo igualmente según procedimientos conocidos, por ejemplo con halogenuros de alquilo. Puesto que las piridinas únicamente tienen

un átomo de nitrógeno alquilable en el anillo, se forman precisamente durante la *N*-alquilación productos unitarios, mientras que la *N*-alquilación de derivados de imidazol substituidos puede conducir frecuentemente a productos no unitarios pero de difícil separación.

Las dicianoamidas de alquilpiridinio de conformidad con la invención de la fórmula



en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono y n significa un número entero comprendido entre 0 y 3 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes y siendo R^2 alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, son líquidos iónicos y pueden ser empleados, en caso dado, en una mezcla con uno o con varios líquidos iónicos diferentes, con agua o con disolventes orgánicos. Las posibilidades de aplicación de las dicianoamidas de alquilpiridinio de conformidad con la invención son, por ejemplo, como parte integrante de disolventes polares, como electrolitos en la electrolisis o en componentes eléctricos o para la obtención de cristales líquidos para pantallas de cristal líquido LCD o para geles conductores, por ejemplo para aplicaciones en la fotovoltaica.

Por otra parte se ha encontrado que, en las reacciones de Suzuki (enlace C-C de hidrocarburos halogenoaromáticos con ésteres aromáticos del ácido bórico) se genera un menor número de productos secundarios en los líquidos iónicos de conformidad con la invención, que cuando se utilizan líquidos iónicos a base de las dicianoamidas de imidazolio conocidas.

Los ejemplos siguientes pondrán de manifiesto la invención sin representar, sin embargo, una limitación.

Ejemplos

Ejemplo 1

Cloruro de 3-metil-1-butil-piridinio (fórmula II, $R^1 = 3$ -metilo, $R^2 =$ butilo, $X = Cl$)

Se disponen inicialmente en un dispositivo agitador de doble camisa de 5 litros, 3-metilpiridina (2.142 g, 23 moles) y 1-clorobutano (2.129 g, 23 moles) y se agitan a reflujo. La temperatura en el dispositivo agitador es de 92-95°C aproximadamente. A partir de la solución inicialmente clara se forman, en primer lugar, 2 fases, estando contenido el producto en la fase inferior. Tras conversión completa se presenta únicamente una fase. El producto puede ser separado de los materiales de partida sencillamente por tandas o de manera continua por medio de la separación de las fases. Al cabo de 33 horas se obtienen 1.042 g de cloruro de 3-metil-1-butil-piridinio en bruto. Los restos de 3-metilpiridina y de 1-clorobutano (< 5%) son eliminados por medio de un tratamiento en vacío a 90°C aproximadamente. La pureza es mayor que el 98% de conformidad con el análisis por 1H -RMN.

Ejemplo 2

Dicianoamida de 3-metil-1-butil-piridinio (fórmula I, $R^1 = 3$ -metilo, $R^2 =$ butilo)

Se combina a la temperatura ambiente, en porciones, una solución acuosa constituida por el cloruro de 3-metil-1-butil-piridinio (1.686 g, 9 moles) en agua (2.550 ml, 140 moles) con dicianoamida de sodio sólida (808 g, 9 moles) y a continuación se agita hasta que se hayan disuelto todos los productos sólidos. En este caso se forma una solución clara, de color beige. La solución se combina con 85 g de carbón activo y se agita durante 30 minutos y, seguidamente, se filtra. La solución clara amarillenta se extrae a continuación respectivamente con diclorometano (2×1.000 ml). Los extractos se lavan a continuación con agua (3×500 ml) y a continuación se concentran por evaporación en primer lugar a 50°C y 500 mbares, después a 20 mbares hasta constancia de peso. De esta forma se obtienen 1.708 g de la dicianoamida de 3-metil-1-butil-piridinio en forma de un líquido color beige claro, lo que corresponde a un rendimiento del 87% y con una pureza mayor que el 98% de conformidad con el análisis por 1H -RMN.

Ejemplo 3

Cloruro de 3-metil-1-octil-piridinio (fórmula II, $R^1 = 3$ -metilo, $R^2 =$ octilo, $X = Cl$)

Se disponen inicialmente en un dispositivo agitador de doble camisa de 5 litros 3-metilpiridina (1.676 g, 18 moles) y 1-clorooctano (2.676 g, 18 moles) y se agitan a una temperatura de 130-135°C. A partir de la solución inicialmente

ES 2 340 381 T3

5 clara se forman 2 fases, estando contenido el cloruro de 3-metil-1-octil-piridinio en la fase inferior. En el transcurso de la reacción disminuye cada vez más la fase superior hasta que, tras conversión completa, la mezcla de la reacción está constituida nuevamente sólo por una fase. Al cabo de 24 horas se obtienen 4.370 g de producto en bruto. El producto de la reacción obtenido, de color beige hasta parduzco, solidifica lentamente por enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Pureza mayor que el 98% de conformidad con el análisis por ^1H -RMN, intervalo de fusión 63-70°C.

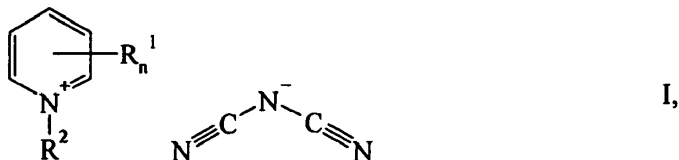
Ejemplo 4

10 *Dicianoamida de 3-metil-1-octil-piridinio (fórmula I, $R^1 = 3$ -metilo, $R^2 =$ octilo)*

15 Se combina una mezcla constituida por el cloruro de 3-metil-1-octil-piridinio (242 g, 1 mol) y un poco de agua (25 ml, 1,4 moles) a la temperatura ambiente, en el transcurso de 30 minutos, con una solución saturada de dicianoamida de sodio (89 g, 1 mol) en agua (340 ml, 18,9 moles). Una vez realizada por completo la dosificación se continúa agitando la mezcla de la reacción durante otros 20 minutos. En este caso se forman dos fases. La fase orgánica (inferior) se separa y la fase acuosa se extrae con diclorometano (2×300 ml). Los extractos de diclorometano y la fase orgánica, que ha sido separada previamente, se combinan y se lavan con agua (3×250 ml). La fase orgánica se concentra por evaporación en primer lugar a 500 mbares y 50°C, después a 20 mbares y 50°C hasta constancia de peso. De esta forma se obtienen 218 g de un líquido claro de color beige claro (que corresponde a un rendimiento del 90%) de dicianoamida de 3-metil-1-octil-piridinio con una pureza mayor que el 98% de conformidad con el análisis por ^1H -RMN.

REIVINDICACIONES

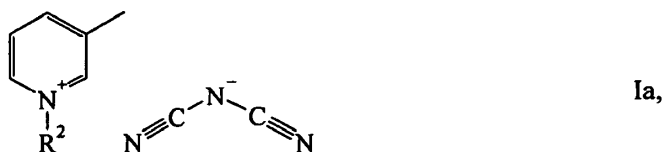
1. Dicianoamidas de alquilpiridinio de la fórmula



en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono y n significa un número entero comprendido entre 0 y 3 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes y siendo R^2 alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono.

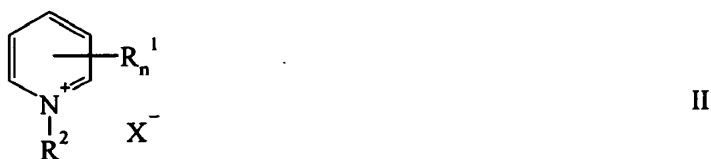
2. Dicianoamidas de alquilpiridinio según la reivindicación 1, en las que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, de manera preferente significa metilo o etilo, y n significa un número entero comprendido entre 0 y 2 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes, y siendo R^2 alquilo con 2 hasta 8 átomos de carbono.

3. Dicianoamidas de alquilpiridinio según la reivindicación 1 de la fórmula



caracterizado porque R^2 significa alquilo con 4 hasta 8 átomos de carbono.

4. Procedimiento para la obtención de dicianoamidas de alquilpiridinio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hace reaccionar un halogenuro de alquilpiridinio de la fórmula



en la que R_n^1 significa ciano o alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono y n significa un número entero comprendido entre 0 y 3 y los restos R^1 , que están presentes en caso dado, son iguales o diferentes, y siendo R^2 alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, y en la que X^- es un ión halógeno, preferentemente en presencia de agua, con una dicianoamida alcalina.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque X^- significa cloruro o bromuro.

6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, **caracterizado** porque la relación molar entre el halogenuro de alquilpiridinio : dicianoamida alcalina se encuentra situada en un intervalo comprendido entre 0,2 : 1 y 5 : 1, de manera especialmente preferente en la relación de 1 : 1.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque la reacción de los halogenuros de alquilpiridinio y de las dicianoamidas alcalinas se lleva a cabo en presencia de agua en una relación molar entre la suma de los reactivos y el agua comprendida entre 2 : 0 y 2 : 100, de manera preferente comprendida entre 2 : 10 y 2 : 30, de manera especialmente preferente comprendida entre 2 : 15 y 2 : 25.

ES 2 340 381 T3

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado** porque se emplean las dicianoamidas alcalinas en forma de solución o de suspensión.

5 9. Empleo de las dicianoamidas de alquilpiridinio según la reivindicación 1, en caso dado en una mezcla con uno o con varios líquidos iónicos diferentes, con agua o con disolventes orgánicos, como disolventes apróticos polares, como electrolitos en la electrolisis o en componentes eléctricos y para la obtención de cristales líquidos para pantallas de cristal líquido LCD o de geles conductores.

10 10. Empleo de las dicianoamidas de alquilpiridinio según la reivindicación 1, en caso dado en una mezcla con uno o con o varios líquidos iónicos diferentes, con agua o con disolventes orgánicos, como disolventes en las reacciones de Suzuki.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65