

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 999 509**

51 Int. Cl.:
C07D 327/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2020** **PCT/JP2020/028367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2021** **WO21015220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2020** **E 20844518 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 4006020**

54 Título: **Método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico**

30 Prioridad:
23.07.2019 JP 2019135410

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2025

73 Titular/es:
SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(100.00%)
346-1, Miyanishi, Harima-cho,
Kako-gun, Hyogo 675-0145, JP

72 Inventor/es:
BANDO, SEIJI;
MORIYAMA, HIROTAKE y
ASHIBE, SEIYA

74 Agente/Representante:
CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 999 509 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico

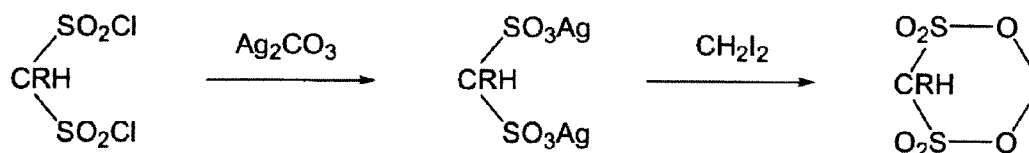
5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a un método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico.

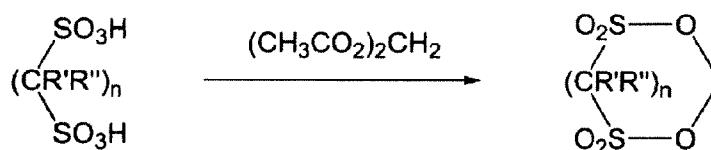
10 **Antecedentes de la técnica**

Los compuestos de éster de ácido disulfónico cíclicos resultan útiles como productos intermedios de productos farmacéuticos y agroquímicos, y materiales funcionales. Los compuestos de disulfonato de metileno es conocido que resultan útiles en productos farmacéuticos, tales como fármacos para la leucemia en animales, estabilizantes para electrodos secundarios de batería, y similares.

15 Por ejemplo, la literatura de patentes (LPT) 1 divulga un método para producir un compuesto de disulfonato de metileno mediante la reacción de disulfonato de plata, que se obtiene mediante la reacción de cloruro de disulfonilo con carbonato de plata, con diyodometano.

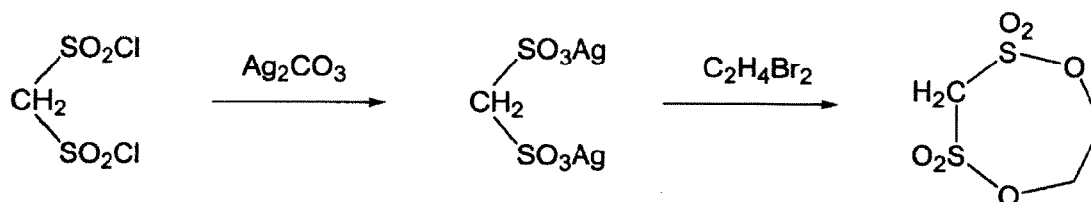


20 Además, por ejemplo, la literatura de patentes (LPT) 2 divulga un método para producir un compuesto de disulfonato de metileno mediante la reacción de un ácido alcanodisulfónico o similar con diacetato de metileno o similares.



25 Además, por ejemplo, la literatura de patentes (LPT) 3 divulga un método para producir un compuesto de disulfonato de metileno mediante la conversión de ácido metanodisulfónico en cloruro de ácido metanodisulfónico utilizando un agente clorante, tal como cloruro de tionilo y después haciendo reaccionar el cloruro de ácido metanodisulfónico con formaldehído.

30 Además, por ejemplo, la literatura de patentes (LPT) 4 divulga un método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico mediante la reacción de disulfonato de plata, que se obtiene mediante la reacción de cloruro de disulfonilo con carbonato de plata, con 1,2-dibromoetano o 1,4-dibromobutano.



40 El documento EP2610250 A da a conocer, además, un método para preparar compuestos de éster de ácido disulfónico cíclicos.

Listado de referenciasLiteratura de patentes

- 45 LPT 1: JPS61-501089A
LPT 2: JP2005-336155A
LPT 3: CN102344436A
LPT 4: JPH5-44946B

Sumario de la invención

Problema técnico

5 Sin embargo, el método de la literatura de patentes (LPT) 1 adolece de problemas, tales como, además de que el método utiliza materiales caros tales como el carbonato de plata y el diyodometano, la reacción transcurre lentamente, y el producto deseado podría no obtenerse con un rendimiento satisfactorio; además, debido a que la cantidad estequiométrica del yoduro de plata, de baja solubilidad, se produce en forma de un producto secundario, la manipulabilidad durante los procedimientos de transferencia y filtración puede resultar problemática.

10 El método de la literatura de patentes (LPT) 2 adolece del problema de que el diacetato de metileno que va a utilizarse resulta difícil de obtener y es caro.

15 El método de la literatura de patentes (LPT) 3 adolece de los problemas de que, además de que el método comprende un procedimiento de producción complicado, que es un procedimiento de reacción multietapa, un agente clorante causa una reacción secundaria que produce un producto secundario tóxico.

20 El método de la literatura de patentes (LPT) 4 además adolece de los problemas de que, además de que el método utiliza carbonato de plata, que es caro, la reacción transcurre lentamente y el producto deseado podría no obtenerse con un rendimiento satisfactorio; además, debido a que se produce una cantidad estequiométrica de bromuro de plata, de baja solubilidad, como producto secundario, la manipulabilidad en los procedimientos de transferencia y filtración puede resultar problemática.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, ninguno de los métodos previamente conocidos puede considerarse que sea siempre un método de producción satisfactorio para la producción en masa a escala industrial.

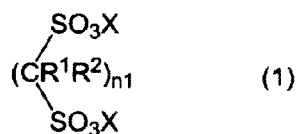
30 Los presentes inventores han llevado a cabo una investigación con el fin de proporcionar un nuevo método de producción capaz de producir con facilidad un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico. Específicamente, los inventores han descubierto la posibilidad de que podría producirse fácilmente un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico mediante la reacción de un compuesto específico de ácido sulfónico con un compuesto específico de éster de ácido sulfúrico, y han llevado a cabo mejoras adicionales.

35 La presente divulgación comprende, por ejemplo, las cuestiones descritas en los puntos siguientes.

Punto 1

40 Un método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico, en el que el método comprende hacer reaccionar por lo menos un compuesto de ácido sulfónico con por lo menos un compuesto de éster de ácido sulfónico, siendo el compuesto de ácido sulfónico seleccionado de entre el grupo que consiste en:

los compuestos representados por la fórmula (1):



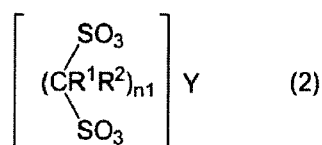
45 (en el que dos X son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un metal alcalino,

50 R¹ y R² son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o un átomo de hidrógeno,

n₁ es un número entero de 1 a 4,

55 en el que n₁ es un número entero de 2 a 4, los n₁ R¹ pueden ser iguales o diferentes y los n₁ R² pueden ser iguales o diferentes), y

los compuestos representados por la fórmula (2):

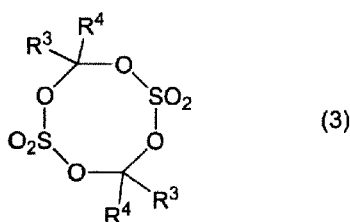


(en el que Y representa un metal alcalino-térreo, y R¹, R² y n₁ son tal como se ha definido anteriormente), y

5

el compuesto de éster de ácido sulfúrico se selecciona de entre el grupo que consiste en:

los compuestos representados mediante la fórmula (3):

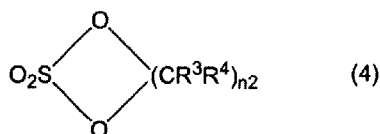


10

(en el que R³ y R⁴ son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o un átomo de hidrógeno), y

15

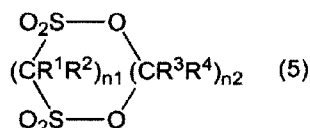
los compuestos representados mediante la fórmula (4):



20

(en el que n₂ es un número entero de 1 a 4, y R³ y R⁴ son tal como se ha definido anteriormente), y

siendo el compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico representado por la fórmula (5):



25

(en el que R¹, R², R³, R⁴, n₁ y n₂ son tal como se ha definido anteriormente).

Punto 2

30

El método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico según el punto 1, en el que el compuesto de éster de ácido sulfúrico es por lo menos un compuesto de éster sulfúrico seleccionado de entre el grupo que consiste en los compuestos representados mediante la fórmula (3) y los compuestos representados mediante la fórmula (4) en la que n₂ es 1.

Punto 3

35

El método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico según el punto 1 o 2, en el que el compuesto de ácido sulfónico es un compuesto de fórmula (1), en el que dos X son ambos un átomo de hidrógeno.

Efectos ventajosos de la invención

40

Se proporciona un método de producción que permite la producción fácil y económica de un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico. Este método de producción resulta industrialmente ventajoso debido a que la viscosidad de la mezcla de reacción durante el procedimiento de producción es relativamente baja y la mezcla de reacción muestra una buena manipulabilidad incluso en la producción a escala industrial.

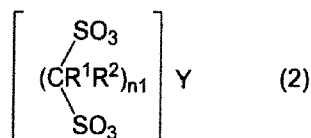
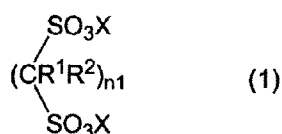
45

Descripción de formas de realización

Las formas de realización incluidas en la presente divulgación se describen con mayor detalle a continuación. La presente divulgación preferentemente incluye un método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico, etc., aunque no se encuentra limitada al mismo. La presente divulgación incluye todo lo divulgado en la presente memoria descriptiva y que resultará evidente para el experto en la materia.

El método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico incluido en la presente divulgación comprende hacer reaccionar un compuesto específico de ácido sulfónico con un compuesto específico éster de ácido sulfúrico.

El compuesto específico de ácido sulfónico es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos representados mediante la fórmula (1) y compuestos representados mediante la fórmula (2).



En las fórmulas (1) y (2), R¹ y R² representan independientemente (es decir, pueden ser iguales o diferentes) un grupo alquilo C₁₋₄ (C₁, C₂, C₃ o C₄) sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o un átomo de hidrógeno, y n₁ es un número entero entre 1 y 4 (1, 2, 3 o 4). Las X son iguales o diferentes (preferentemente iguales) y representan un átomo de hidrógeno o un metal alcalino, e Y representa un metal alcalinotérreo.

Entre los ejemplos de átomos de halógeno en el grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno se incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y similares. Entre los ejemplos específicos del grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno se incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, fluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, cloroetilo, cloropropilo, bromometilo y similares.

R¹ y R² representan preferentemente un átomo de hidrógeno, metilo, etilo y n-propilo, y más preferentemente, un átomo de hidrógeno.

En la fórmula (1) y en la fórmula (2), en el caso de que n₁ sea un número entero entre 2 y 4 (2, 3 o 4), los n₁ R¹ pueden ser iguales o diferentes, y los n₁ R² pueden ser iguales o diferentes, y n₁ es preferentemente 1.

Entre los ejemplos de metales alcalinos representados por X se incluyen litio, sodio, potasio y similares.

Entre los ejemplos de metales alcalinotérreos representados por Y se incluyen magnesio, calcio, bario y similares.

El compuesto de ácido sulfónico utilizado en la presente invención es preferentemente un compuesto de fórmula (1), en la que dos X son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, sodio o potasio y más preferentemente un compuesto de fórmula (1) en la que dos X son un átomo de hidrógeno.

Entre los ejemplos específicos de compuestos de ácido sulfónico representados mediante la fórmula (1) se incluyen los compuestos siguientes.

Ácido metanodisulfónico (X=H, R¹=R²=H, n=1), ácido 1,1-etanodisulfónico (X=H, R¹=CH₃, R²=H, n=1), ácido 1,2-etanodisulfónico (X=H, R¹=R²=H, n=2), ácido 1,1-propanodisulfónico (X=H, R¹=CH₂CH₃, R²=H, n=1), ácido 1,2-propanodisulfónico (X=H, R¹=CH₃ y H, R²=H, n=2), ácido 1,3-propanodisulfónico (X=H, R¹=R²=H, n=3), ácido 2,2-propanodisulfónico (X=H, R¹=R²=CH₃, n=1), ácido 1,4-butanodisulfónico (X=H, R¹=R²=H, n=4), metanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=R²=H, n=1), 1,1-etanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=CH₃, R²=H, n=1), 1,2-etanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=R²=H, n=2), 1,1-propanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=CH₂CH₃, R²=H, n=1), 1,2-propanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=CH₃ y H, R²=H, n=2), 1,3-propanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=R²=H, n=3), 2,2-propanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=R²=CH₃, n=1), 1,4-butanodisulfonato sódico (X=Na, R¹=R²=H, n=4), metanodisulfonato potásico (X=K, R¹=R²=H, n=1), 1,1-etanodisulfonato potásico (X=K, R¹=CH₃, R²=H, n=1), 1,2-etanodisulfonato potásico (X=K, R¹=R²=H, n=2), 1,1-propanodisulfonato potásico

(X=K, R¹=CH₂CH₃, R²=H, n=1), 1,2-propanodisulfonato potásico (X= K, R¹=CH₃ y H, R²=H, n=2), 1,3-propanodisulfonato potásico (X=K, R¹=R²=H, n=3), 2,2-propanodisulfonato potásico (X=K, R¹=R²=CH₃, n=1), y 1,4-butanodisulfonato potásico (X=K, R¹=R²=H, n=4).

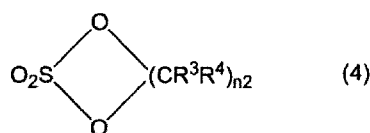
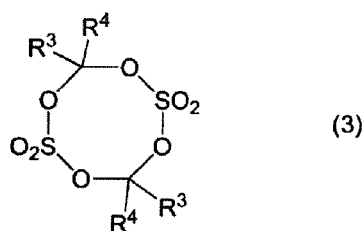
5 Entre los ejemplos específicos de compuestos de ácido sulfónico representados mediante la fórmula (2) se incluyen los compuestos siguientes.

10 Metanodisulfonato cálcico (Y=Ca, R¹=R²=H, n=1), 1,2-etanodisulfonato cálcico (Y=Ca, R¹=R²=H, n=2), metanodisulfonato de magnesio (Y=Mg, R¹=R²=H, n=1), metanodisulfonato de bario (Y=Ba, R¹=R²=H, n=1), 1,2-etanodisulfonato de bario (Y=Ba, R¹=R²=H, n=2), 1,2-propanodisulfonato de bario (Y=Ba, R¹=CH₃ y H, R²=H, n=2), 1,3-propanodisulfonato de bario (Y=Ba, R¹=R²=H, n=3), 1,4-butanodisulfonato de bario (Y=Ba, R¹=R²=H, n=4).

15 El compuesto de ácido sulfónico puede ser un producto comercialmente disponible, o puede prepararse mediante un método conocido o un método fácilmente concebible a partir de métodos conocidos. Por ejemplo, el compuesto de ácido sulfónico puede prepararse mediante un método que comprende la reacción del haluro de disulfonilo correspondiente con agua, en referencia al documento n° JP2005-336155A. Alternativamente, el compuesto de ácido sulfónico asimismo puede prepararse mediante la reacción de diclorometano con una sal alcalina de ácido sulfuroso en un solvente acuoso a una temperatura de entre 150 °C y 160 °C, en referencia a Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 48, 949-952 (1929).

Dichos compuestos de ácido sulfónico pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

25 El compuesto específico de éster de ácido sulfúrico es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en compuestos representados mediante la fórmula (3) y compuestos representados mediante la fórmula (4).



30 En cada una de las fórmulas (3) y (4), R³ y R⁴ representan independientemente (es decir, pueden ser iguales o diferentes) un grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o un átomo de hidrógeno.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, entre los ejemplos de átomos de halógeno en el grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno se incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y similares. Entre los ejemplos específicos del grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno se incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, fluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, cloroetilo, cloropropilo, bromometilo y similares.

R³ y R⁴ preferentemente representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo y n-propilo, y más preferentemente un átomo de hidrógeno.

45 En la fórmula (3), dos R³ pueden ser iguales o diferentes, y dos R⁴ pueden ser iguales o diferentes.

En la fórmula (4), n₂ es un número entero de 1 a 4 (1, 2, 3 o 4). En el caso de que n₂ sea un número entero de 2 a 4, los n₂ R³ pueden ser iguales o diferentes y los n₂ R⁴ pueden ser iguales o diferentes. n₂ es preferentemente igual a 1.

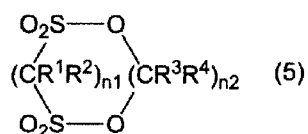
50 El compuesto específico de éster de ácido sulfúrico puede sintetizarse, por ejemplo, mediante métodos conocidos o mediante métodos fácilmente concebibles a partir de métodos conocidos.

Por ejemplo, en referencia al Journal of Chemical Society, 1765-1771 (1931) y Journal of Chemical Society, 86-91

(1932), el compuesto de éster de ácido sulfúrico puede sintetizarse mediante un método que comprende añadir paraformaldehído a ácido sulfúrico fumante al 50 % (ácido sulfúrico concentrado que contiene 50 % en masa de trióxido de azufre) y dejando que transcurra la reacción a una temperatura de entre 60 °C y 70 °C, o mediante un método que comprende hacer reaccionar el dibromoalquileo correspondiente con sulfato de plata. Además, por ejemplo, en referencia al documento nº JPH05-507936B, el compuesto de éster de ácido sulfúrico sintetizarse mediante un método que comprende hacer reaccionar trióxido de azufre con el óxido de alquileo correspondiente en un solvente de dioxano a 45 °C.

El compuesto específico de éster de ácido sulfúrico puede utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Puede producirse un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico representado mediante la fórmula (5) (en la que R¹, R², R³, R⁴, n₁ y n₂ son tal como se ha definido anteriormente) mediante la reacción del compuesto específico de ácido sulfónico y el compuesto específico de éster de ácido sulfúrico indicado anteriormente.



La cantidad del compuesto de éster de ácido sulfúrico que va a utilizarse puede ser, por ejemplo, de 0.3 a 10 moles, preferentemente de 0.6 a 5.0 moles, por cada 1.0 mol del compuesto de ácido sulfónico.

En particular, en el caso de que el compuesto de éster de ácido sulfúrico sea un compuesto representado mediante la fórmula (3), la cantidad del compuesto de ácido sulfónico puede ser, por ejemplo, de 0.3 a 5.0 moles, preferentemente de 0.35 a 4.0 moles, y más preferentemente, de 0.4 a 3.0 moles, por cada 1.0 mol del compuesto de ácido sulfónico.

En particular, en el caso de que el compuesto de éster de ácido sulfúrico sea un compuesto representado mediante la fórmula (4), la cantidad del compuesto de ácido sulfónico puede ser, por ejemplo, de 0.6 a 10 moles, preferentemente de 0.7 a 7.0 moles, y más preferentemente de 0.8 a 5.0 moles, por cada 1.0 mol del compuesto de ácido sulfónico.

En la reacción anteriormente indicada, puede utilizarse un solvente según resulte necesario. La cantidad del solvente utilizada puede ser, por ejemplo, de 0 a 1500 partes en masa, y preferentemente de 0 a 1000 partes en masa, por cada 100 partes en masa del compuesto de ácido sulfónico. El límite inferior del intervalo de la cantidad del solvente no se encuentra limitado, aunque puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1, 5 o 10 partes en masa.

Entre los ejemplos de solventes se incluyen solventes hidrocarburo, solventes éter, solventes cetona, solventes éster, solventes amida, solventes nitrilo, solventes sulfóxido, solventes sulfona, ácido sulfúrico, y similares. Entre los ejemplos de solventes hidrocarburo se incluyen tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, hexano, heptano, decano, y similares. Entre los ejemplos de solventes éter se incluyen éter dietílico, éter dimetílico de etilenglicol, éter diisopropílico, éter difenílico, tetrahidrofurano, dioxano, éter metil-terc-butílico, éter ciclopentil-metílico, y similares. Entre los ejemplos de solventes cetona se incluyen acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, y similares. Entre los ejemplos de solventes éster se incluyen acetato de etilo, acetato de butilo y similares. Entre los ejemplos de solventes amida se incluyen dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y similares. Entre los ejemplos de solventes nitrilo se incluyen acetonitrilo y similares. Entre los ejemplos de solventes sulfóxido se incluyen dimetilsulfóxido y similares. Entre los ejemplos de solventes sulfónicos se incluyen etilmetilsulfona, etilisopropilsulfona, sulfolano, 3-metilsulfonano y similares.

Entre ellos, los solventes preferidos son los solventes éter, los solventes cetona, los solventes éster, los solventes amida, los solventes nitrilo, los solventes sulfóxido, los solventes sulfona y ácido sulfúrico; más preferentemente, los solventes sulfóxido, los solventes sulfona y ácido sulfúrico; y todavía más preferentemente, solventes sulfóxido y solventes sulfona.

En la producción de un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico, con la condición de que el compuesto de ácido sulfónico se haga reaccionar con un compuesto de éster sulfúrico, el método de reacción no se encuentra particularmente limitado. Entre los ejemplos de métodos de reacción se incluyen un método que comprende la introducción de un compuesto de éster de ácido sulfúrico, que se prepara previamente mediante síntesis y aislamiento en referencia a la literatura mencionada anteriormente, y un compuesto de ácido sulfónico en un recipiente de reacción y dejar que transcurra la reacción del compuesto de ácido sulfónico con el compuesto de éster de ácido sulfúrico; un método que comprende sintetizar un compuesto de éster de ácido sulfúrico en un recipiente de reacción y añadir un compuesto de ácido sulfónico a la mezcla de reacción sin aislar el compuesto de éster de ácido sulfúrico obtenido, para permitir que transcurra la reacción del compuesto de ácido sulfónico con

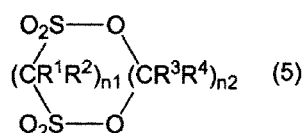
el compuesto de éster de ácido sulfúrico, y similares.

La temperatura de reacción habitualmente es de 0 °C a 200 °C, y es preferentemente de 10 °C a 150 °C.

- 5 El tiempo de reacción puede variar dependiendo de la temperatura de reacción; sin embargo, habitualmente es de 0.1 a 20 horas, y preferentemente de 1 a 12 horas.

El método puede producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico representado mediante la fórmula (5):

10



(en el que R¹, R², R³, R⁴, n₁ y n₂ son iguales a los definidos anteriormente).

- 15 Entre los ejemplos específicos de compuestos de éster de ácido disulfónico cíclicos representados mediante la fórmula (5) se incluyen metanodisulfonato de metileno (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=1), metilén-1,1-etanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=1), metilén-1,2-etanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=2, n₂=1), metilén-1,1-propanodisulfonato (R¹=CH₂CH₃, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=1), metilén-1,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃ y H, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=2, n₂=1), metilén-1,3-propanodisulfonato-1,3-propanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=3, n₂=1), metilén-2,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=1), metilén-1,4-

- 20 butanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=4, n₂=1), metanodisulfonato de 1,2-etileno (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-etilén-1,1-etanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-etilén-1,2-etanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=2, n₂=2), 1,2-etilén-1,1-propanodisulfonato (R¹=CH₂CH₃, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-etilén-1,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃ y H, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=2, n₂=2), 1,2-etilén-1,3-propanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=3, n₂=2), 1,2-etilén-2,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-etilén-1,4-butanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=4, n₂=2),

- 30 metanodisulfonato de 1,1-etileno (R¹=R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=1, n₂=1), 1,1-etilén-1,1-etanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=1, n₂=1), 1,1-etilén-1,2-etanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=2, n₁), 1,1-etilén-1,1-propanodisulfonato (R¹=CH₂CH₃, R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=1, n₂=1), 1,1-etilén-1,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃ y H, R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=2, n₂=1), 1,1-etilén-1,3-propanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=3, n₂=1), 1,1-etilén-2,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=1, n₂=1), 1,1-etilén-1,4-butanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃, R⁴=H, n₁=4, n₂=1), 1,3-propilén-

- 35 metanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=3), 1,3-propilén-1,1-etanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=3), 1,3-propilén-1,2-etanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=2, n₂=3), 1,3-propilén-1,1-propanodisulfonato (R¹=CH₂CH₃, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=3), 1,3-propilén-1,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃ y H, R²=H, R³=R⁴=H, n₁=2, n₂=3), 1,3-propilén-1,3-propanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=3, n₂=3), 1,3-propilén-2,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=R⁴=H, n₁=1, n₂=3), 1,3-propilén-1,4-butanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=R⁴=H, n₁=4, n₂=3), 1,2-propilén-metanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-propilén-1,1-etanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-propilén-1,2-etanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=2, n₂=2), 1,2-propilén-1,1-propanodisulfonato (R¹=CH₂CH₃, R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-propilén-1,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃ y H, R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=2, n₂=2), 1,2-propilén-1,3-propanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=3, n₂=2), 1,2-propilén-2,2-propanodisulfonato (R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=1, n₂=2), 1,2-propilén-1,4-butanodisulfonato (R¹=R²=H, R³=CH₃ y H, R⁴=H, n₁=4, n₂=2), y similares.

- 50 El compuesto de disulfonato de metileno obtenido mediante el método anteriormente indicado puede aislarse mediante, por ejemplo, operaciones conocidas convencionales de purificación y aislamiento. El método para la purificación y el aislamiento no se encuentra particularmente limitado. Entre los ejemplos de métodos utilizables se incluyen un método que comprende someter la mezcla de reacción a extracción utilizando un solvente o similar, seguido del lavado con agua o similar, y llevar a cabo la cristalización; un método que comprende añadir agua o similar a la mezcla de reacción y descomponer el trióxido de azufre y después, tal como se ha indicado anteriormente, someter la mezcla de reacción a extracción con un solvente, lavar con agua o similar, y llevar a cabo la cristalización; y un método que comprende añadir un mal solvente, tal como agua, a la mezcla de reacción, precipitar el producto en bruto, separar el precipitado mediante filtración y recristalizar el filtrado para la purificación.

- 60 La expresión "que comprende" tal como se utiliza en la presente memoria incluye "que consiste esencialmente en" y "que consiste en". Además, la presente divulgación incluye todas y cada una de las combinaciones de los

componentes indicadas en la presente memoria descriptiva.

5 Pueden combinarse diversas características (propiedades, estructuras, funciones, etc.) descritas en las formas de realización anteriores de la presente divulgación de cualquier manera para especificar la materia objeto incluida en la presente divulgación. Es decir, la presente divulgación incluye toda la materia objeto de la invención que comprende cualquier combinación de las propiedades combinables indicadas en la presente memoria.

Ejemplos

10 Las formas de realización de la presente divulgación se explican con mayor detalle a continuación haciendo en referencia a los ejemplos; sin embargo, las formas de realización no se encuentran limitadas a los ejemplos mostrados a continuación.

Ejemplo de producción 1

15 Se introdujeron 100.0 g de ácido sulfúrico fumante al 50 % (ácido sulfúrico concentrado que contenía 50 % en masa de trióxido de azufre) (0.62 moles en términos de trióxido de azufre) en un matraz de cuatro cuellos provisto de un agitador, un tubo de enfriamiento, un termómetro y un embudo de introducción, y se enfriaron bajo un baño de hielo. Se añadieron lentamente 20.6 g de paraformaldehído al 91 % (0.62 moles en términos de formaldehído),
20 y la mezcla se sometió a agitación a la vez que se elevaba la temperatura a 70 °C. Tras la agitación a 70 °C durante 12 horas, la mezcla se enfrió a 20 °C y la mezcla de reacción se vertió en mezcla de hielo-agua. El sólido precipitado se separó mediante filtración, se lavó con agua fría y éter dietílico frío, y después se enfrió al vacío durante 12 horas, obteniendo 28.9 g (rendimiento: 42 %) de un compuesto de ácido sulfónico de fórmula (3), en el que R³ y R⁴ son todos átomos de hidrógeno.

25 RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 5.30 (s, 4H).

Ejemplo 1

30 Se introdujeron 7.0 g (0.04 moles) de ácido metanodisulfónico, 20 g de sulfolano y 4.4 g (0.02 moles) del compuesto de ácido sulfónico obtenidos en el ejemplo de producción 1 en un matraz de cuatro cuellos provisto de un agitador, un tubo de enfriamiento, un termómetro y un embudo de introducción. Se elevó la temperatura a 100 °C y la mezcla se sometió a agitación a 100 °C durante 1 hora. Se produjo metanodisulfonato de metilo, que es un compuesto de fórmula (5), en el que n1 y n2 son 1 y R¹, R², R³ y R⁴ son un átomo de hidrógeno. El rendimiento del metanodisulfonato de metileno fue de 47 % molar respecto al ácido metanodisulfónico. Se determinó el rendimiento de disulfonato de metileno a partir del valor de la superficie del pico obtenido mediante muestreo de la mezcla de reacción y realización de análisis de HPLC.

40 Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a 25 °C. La viscosidad de la mezcla de reacción era baja incluso a 25 °C y la mezcla de reacción presentaba una fluidez excelente.

45 Además, se añadieron cloruro de metileno y agua a la mezcla de reacción, y la mezcla resultante se sometió a separación líquido-líquido. La capa orgánica obtenida se lavó con agua y se concentró. Los cristales precipitados se separaron mediante filtración y se secó a 40 °C a 10 mmHg durante 6 horas, obteniendo 3.2 g de metanodisulfonato de metileno, que es un compuesto de fórmula (5) en la que n1 y n2 son 1 y R¹, R², R³ y R⁴ son átomos de hidrógeno (rendimiento: 42 % molar). El análisis de RMN-¹H confirmó que los cristales obtenidos eran de metanodisulfonato de metileno.

50 RMN-¹H (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 5.33 (s, 2H), 6.00 (s, 2H).

Ejemplo 2

55 Se introdujeron en un matraz de cuatro cuellos provisto de un agitador, un tubo de enfriamiento, un termómetro y un embudo de adición, 7.0 g (0.04 moles de ácido metanodisulfónico, 20 g de sulfolano y 17.6 g (0.08 moles) del compuesto de éster de ácido sulfúrico obtenido en el ejemplo de producción 1. La temperatura se elevó a 100 °C y la mezcla se sometió a agitación a 100 °C durante 1 hora. Se produjo metanodisulfonato de metileno, que es un compuesto de fórmula (5), en la que n1 y n2 son 1, y R¹, R², R³ y R⁴ son átomos de hidrógeno. El rendimiento de metanodisulfonato de metileno era de 89 % molar respecto al ácido metanodisulfónico. Se determinó el rendimiento de disulfonato de metileno a partir del valor de la superficie del pico obtenido mediante muestreo de la mezcla de reacción y realización de análisis de HPLC.

60 Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a 25 °C. La viscosidad de la mezcla de reacción era baja incluso a 25 °C y la mezcla de reacción presentaba una excelente fluidez.

65 Los resultados anteriores muestran que según el método de producción anteriormente indicado, la reacción puede transcurrir favorablemente sin producirse precipitación de los productos secundarios o un incremento de la

ES 2 999 509 T3

viscosidad de la mezcla de reacción a medida que avanza la reacción. Es decir, el método de producción permite una producción fácil y económica de un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico sin incurrir en problemas de manipulación, tales como el deterioro de la agitación durante la reacción y el incremento de la carga de transferencia, resultando adecuado, por lo tanto, para la producción a escala industrial.

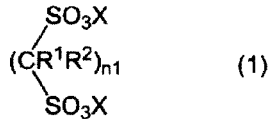
5

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico, comprendiendo el método hacer reaccionar por lo menos un compuesto de ácido sulfónico con por lo menos un compuesto de éster de ácido sulfúrico,

siendo el compuesto de ácido sulfónico seleccionado de entre el grupo que consiste en:

los compuestos representados mediante la fórmula (1):



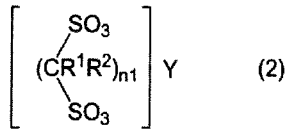
en el que dos X son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un metal alcalino;

R¹ y R² son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o un átomo de hidrógeno;

n₁ es un número entero de 1 a 4;

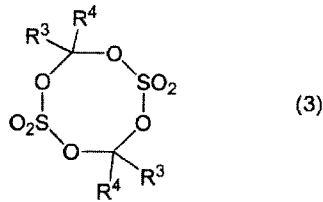
cuando n₁ es un número entero de 2 a 4, los n₁ R¹ pueden ser iguales o diferentes y los n₁ R² pueden ser iguales o diferentes; y

los compuestos representados mediante la fórmula (2):



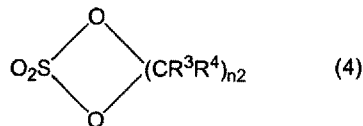
en el que Y representa un metal alcalinotérreo, y R¹, R² y n₁ son como se ha definido anteriormente, siendo el compuesto de éster de ácido sulfúrico seleccionado de entre el grupo que consiste en:

los compuestos representados mediante la fórmula (3):

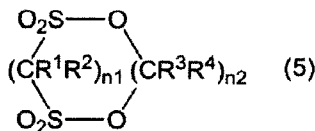


en el que R³ y R⁴ son iguales o diferentes y representan un grupo alquilo C₁₋₄ sustituido opcionalmente con uno o más átomos de halógeno o un átomo de hidrógeno; y

los compuestos representados mediante la fórmula (4):



en el que n₂ es un número entero de 1 a 4, y R³ y R⁴ son como se ha definido anteriormente, y siendo el compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico representado mediante la fórmula (5):



en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n_1 y n_2 son como se ha definido anteriormente.

- 5 2. Método para producir un compuesto de éster de ácido disulfónico cíclico según la reivindicación 1, en el que el compuesto de éster de ácido sulfúrico es por lo menos un compuesto de éster sulfúrico seleccionado de entre el grupo que consiste en los compuestos representados mediante la fórmula (3) y los compuestos representados mediante la fórmula (4), en el que n_2 es 1.
- 10 3. Método para producir un compuesto de éster de ácido sulfónico cíclico según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de ácido sulfónico es un compuesto de fórmula (1), en el que dos X son ambos un átomo de hidrógeno.