



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 906**

51 Int. Cl.:
C07D 213/20 (2006.01)
C07D 233/54 (2006.01)
C07C 209/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05777970 .4**
96 Fecha de presentación : **03.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1786776**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Método para producir compuestos de amonio cuaternario de alta pureza.**

30 Prioridad: **24.08.2004 DE 10 2004 041 126**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Szarvas, Laszlo y**
Massonne, Klemens

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

ES 2 315 906 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 compuestos de amonio cuaternario de alta pureza.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de compuestos de amonio cuaternario, mediante la reacción de la correspondiente amina terciaria hibridizada sp^3 ó imina hibridizada sp^2 con dimetilsulfito.

10 Los compuestos de amonio cuaternario son sustancias importantes, las cuales encuentran amplia aplicación. De este modo, ellos son aplicados por ejemplo como principios activos de suavizantes, en productos de higiene y cosméticos, como catalizadores para la transferencia de fases o como sales conductoras para aplicaciones electrónicas. Otro grupo importante de aplicaciones son los líquidos iónicos con alquilamonio, imidazolio ó piridinio como cationes.

15 Los compuestos de amonio cuaternario con por lo menos un grupo metilo en el nitrógeno y anión de libre elección son producidos normalmente en una reacción de dos etapas. En la primera etapa de la síntesis se introduce el grupo metilo en la correspondiente amina/imina terciaria con un agente metilante, donde el anión obtenido del compuesto de amonio cuaternario es fijado mediante el agente metilante empleado. Para introducir el anión deseado, a continuación en la segunda etapa de la síntesis se realiza un así denominado cambio de aniones.

20 Comúnmente, la metilación (primera etapa de la síntesis) ocurre mediante la reacción de la correspondiente amina/imina terciaria con el agente metilante.

25 Los agentes metilantes comúnmente empleados son los metilésteres de ácidos minerales fuertes como en particular dimetilsulfato o cloruro de metilo (ver por ejemplo Houben-Weyl, Métodos de la química orgánica, 4ª edición, tomo XI/2, editorial Georg Tieme, Stuttgart 1958, páginas 591 a 630). Una desventaja del empleo del dimetilsulfato es su efecto cancerígeno, el cual representa un peligro potencial y exige costosas medidas de seguridad. La desventaja del empleo del cloruro de metilo es su lentitud de reacción, unido a ello, una temperatura elevada así como una presión elevada de reacción. Por ello tienen lugar reacciones secundarias, las cuales dificultan la elaboración y disminuyen el rendimiento.

30 De modo alternativo, en las JP 04-341,593 y JP 09-025,173 se describe el empleo de dimetilcarbonato como agente metilante. Es una desventaja de éste, su lentitud de reacción y por tanto una alta temperatura asociada de reacción de más de 100°C, así como una elevada presión de reacción de aproximadamente 1 a 4 MPa absolutos. Por ello, tienen lugar reacciones secundarias las cuales dificultan la elaboración y disminuyen el rendimiento. De este modo, por ejemplo durante la metilación del imidazol bajo estas condiciones se carboxila el núcleo. Durante el empleo de alquilaminas terciarias como reactivo, tiene lugar bajo estas condiciones la degradación de Hoffmann.

35 Adicionalmente, se conoce también el yoduro de metilo en representación de los agentes metilantes de los compuestos de amonio cuaternario. Sin embargo, es una desventaja del empleo de yoduro de metilo su efecto cancerígeno, el cual representa un potencial de peligro y exige costosas medidas de seguridad. Además, el yoduro de metilo no está disponible en las cantidades técnicamente necesarias, o sea que comparado con los agentes metilantes mencionados arriba es relativamente caro.

40 También, de por sí se conoce el empleo del dimetilsulfito como agente metilante para los compuestos de amonio cuaternario. De este modo, en el escrito de patente DE- 228 247 se describe la reacción de diferentes alcaloides de la familia de la morfina con dimetilsulfito en presencia de metanol como disolvente, mediante calentamiento en baño de agua hasta dar los correspondientes metilsulfitos ("sulfitos de metilato" según la antigua nomenclatura empleada en la patente alemana) de morfina. El aislamiento de los metilsulfitos de morfina ocurre mediante separación por destilación al vacío del disolvente y exceso del dimetilsulfito, seguida de secado. La DE 228 247 manifiesta además la subsiguiente reacción de los metilsulfitos de morfina con halogenuros metálicos ó hidrácidos de halógenos hasta dar los correspondientes halogenuros de morfina.

45 La JP 2001-322,970 describe la reacción de trialquilaminas alifáticas con dimetilsulfito en presencia de un disolvente polar, como por ejemplo un alcohol o acetonitrilo a 40 a 100°C hasta dar los correspondientes metilsulfitos de metil-trialquilamonio. El aislamiento del producto ocurre mediante separación por destilación en vacío del solvente. Además, para la introducción del anión deseado, la JP 2001-322,970 manifiesta la subsiguiente reacción del metilsulfito de metil-trialquilamonio obtenido, con ácido acuoso.

50 Comparado con los otros, el dimetilsulfito posee sobre los agentes metilantes arriba enumerados la gran ventaja de una sobresaliente fuerza metilante, lo cual hace posible suaves condiciones de reacción y al mismo tiempo una relativa facilidad para eliminar mediante calentamiento la mayor parte del anión del metilsulfito, después de la adición del ácido del anión deseado, por formación de metanol y dióxido de azufre volátil. Sin embargo, de acuerdo con la invención se reconoció que mediante los métodos descritos en DE 228 247 y JP 2001-322,970, después de la reacción con el ácido del anión deseado, permanece un contenido de azufre del orden de $\geq 2\%$ en peso. Este contenido de azufre molesta durante las diferentes aplicaciones de los compuestos de amonio cuaternario, en particular en su empleo en la industria electrónica. Por ello los compuestos de amonio cuaternario producidos de acuerdo con lo que se describe en el estado de la técnica, tienen que primero ser purificados de modo costoso antes de su empleo, lo cual representa una desventaja determinante.

ES 2 315 906 T3

El cambio de aniones (segunda etapa de la síntesis) ocurre comúnmente mediante reacción con

- (i) el ácido del anión deseado, en particular si el anión introducido originalmente en el agente metilante se puede descomponer en productos fácilmente separables (por ejemplo metilcarbonato, metilsulfito); o si entre las sales de amonio cuaternario del anión originalmente introducido en el agente metilante y las sales cuaternarias de amonio del anión deseado existe una diferencia significativa en la solubilidad en un determinado solvente, o en su tendencia a cristalizar;
- (ii) un compuesto que reacciona con el anión originalmente introducido en el agente metilante o con un anión intercambiado y en ello se forma el anión deseado (por ejemplo intercambio de Cl^- por F^- vía adición de KF catálisis por transferencia de fases y reacción del F con $\text{BF}_3 \cdot \text{OME}_2$ para la formación de $[\text{BF}_4]^-$; o reacción de Br^- con $\text{Me-SO}_2\text{-OC}_3\text{H}_7$ para la formación de Me-SO_3^-);
- (iii) una sal metálica del anión deseado, en particular si la sal metálica del anión originalmente introducido en el agente metilante es muy poco soluble (por ejemplo precipitación del cloruro de plata) o si es posible un enriquecimiento significativo de la sal de amonio cuaternario con el anión deseado en una fase en un sistema hidrofílico/hidrofóbico de dos fases (extracción de par de iones);
- (iv) hidróxido de plata en caso de que el anión originalmente introducido en el agente metilante sea cloruro, bromuro o yoduro, para la introducción del anión hidróxido, el cual puede ser neutralizado a continuación con el ácido del anión deseado;
- (v) un intercambiador aniónico insoluble (polímeros).

En Houben-Weyl, Métodos de la química orgánica 4ª edición, tomo XI/2, editorial Georg Tieme, Stuttgart 1958, páginas 591 a 630 y Houben-Weyl, Métodos de la química orgánica, tomos de ampliación y seguimiento hasta la 4ª edición, tomo E16a, parte 2, editorial Georg Tieme, Stuttgart 1990, páginas 997 a 1017 se da un vistazo a las diferentes variantes del intercambio de aniones.

Para el intercambio de aniones es desventajosa la síntesis en por lo menos dos etapas, la cual exige un costo técnico alto y, entre otras cosas, porque el aislamiento de las sustancias intermedias hace posible solo un rendimiento reducido. Además, en los métodos mencionados arriba (iii) y (iv) también la manipulación necesaria con sustancias sólidas es desventajosa. Además, el compuesto de amonio cuaternario obtenible mediante cambio de aniones en general no exhibe la alta pureza necesaria para un empleo en la industria electrónica, de modo que éste tiene que someterse comúnmente a una costosa purificación posterior.

Fue tarea de la presente invención encontrar un método para la producción de compuestos de amonio cuaternario, que no exhibiera las desventajas del estado de la técnica, fuera de fácil ejecución, el agente alquilante a ser empleado no fuera tóxico o lo fuera sólo de modo insignificante, se hiciera posible una fácil y flexible incorporación del anión deseado, donde el compuesto de amonio cuaternario con el anión deseado debería estar presente en una más alta pureza y más alto rendimiento sin costosas etapas de purificación, y también ser adecuado para el empleo en la industria electrónica.

En consecuencia, se encontró un método para la producción de compuestos de amonio cuaternario mediante la reacción de la correspondiente amina terciaria hibridizada sp^3 ó imina hibridizada sp^2 con dimetilsulfito, el cual está caracterizado porque se ejecuta la reacción

- (i) en presencia de un ácido prótico orgánico o inorgánico con un valor de pK_a de 1,8 a 14, medido a 25°C en solución acuosa; y
- (ii) a una temperatura de 10 a 100°C .

En el método acorde con la invención, la relación molar del ácido prótico orgánico o inorgánico a la amina terciaria hibridizada sp^3 o la imina hibridizada sp^2 es en general de 0,9 a 1,5, preferiblemente de 0,95 a 1,1, particularmente preferido de 0,95 a 1,05 y muy particularmente preferido de 0,99 a 1,02.

En el método acorde con la invención se emplea preferiblemente un ácido prótico orgánico o inorgánico, cuyo anión parcial o totalmente desprotonado es fluoruro; hexafluorofosfato; hexafluoroarseniato; hexafluoroantimoniato; trifluoroarseniato; nitrito; nitrato; sulfato; hidrogenosulfato; carbonato; hidrogenocarbonato; fosfato; hidrogenofosfato; dihidrogenofosfato, vinilfosfonato, dicianamida, bis(penta-fluoroetil)fosfinato, tris (pentafluoroetil)trifluorofosfato, tris(heptafluoro-propil)trifluorofosfato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[salicilato (2-)]borato, bis[1,2-bencil-diolato(2-)-O,O']borato, tetracianoborato, tetracarbonilcobaltato; borato tetrasustituido de la fórmula general (Va) $[\text{BR}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{R}^d]^-$, donde R^a a R^d representa independientemente uno de otro, flúor o

un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

ES 2 315 906 T3

sulfonato orgánico de la fórmula general (Vb) $[R^e-SO_3]^-$, donde R^e representa un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

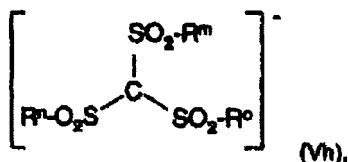
5 carboxilato de la fórmula general (Vc) $[R^f-COO]^-$, donde R^f representa hidrógeno o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

10 (fluoroalquil) fluorofosfato de la fórmula general (Vd) $[PF_x (C_y F_{2y+1-z} H_z)_{6-x}]^-$, donde $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ y $0 \leq z \leq 2y+1$;

15 imida de las fórmulas generales (Ve) $[R^{9(sic)}-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ ó (Vg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, donde $R^{9(sic)}$ a R^l independientemente uno de otro representa hidrógeno o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

metiuro de la fórmula general (Vh)

20



25

30 donde R^m a R^o independientemente uno de otro representa hidrógeno o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

35 sulfato orgánico de la fórmula general (Vi) $[R^pOSO_3]^-$, donde R^p representa un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

40 halometalato de la fórmula general (Vj) $[M_q Hal_r]^{s-}$, donde M representa un metal y Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo, q y r son números enteros positivos e indican la estequiometría del complejo, y s es un número entero positivo e indica la carga del complejo; o

45 sulfuro, hidrogenosulfuro, hidrogenopolisulfuro de la fórmula general (Vk) $[HS_v]^-$, polisulfuro de la fórmula general (Vm) $[S_v]^{2-}$, donde v es un número entero positivo de 2 a 10, tiolato de la fórmula general (Vn) $[R^sS]^-$, donde R^s representa un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

50 Como heteroátomos entran principalmente en consideración aquellos que están en capacidad de reemplazar de modo formal un grupo $-CH_2-$, un $-CH=$, un $C \equiv$ o un $=C=$. Si el radical que contiene carbón, contiene heteroátomos, se prefieren oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silicio. Se mencionan como grupos preferidos en particular $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR-$, $-N=$, $-PR-$, $-PR_2$ y $-SiR_2-$ donde en los radicales R se trata de la parte remanente del radical que contiene al carbono.

55 Como grupos funcionales, entran en consideración principalmente todos los grupos funcionales que pueden estar enlazados a un átomo de carbono o a un heteroátomo. Como ejemplos adecuados se mencionan $-OH$ (hidroxi), $=O$ (en particular como grupos carbonilo), $-NH_2$ (amino), $=NH$ (imino), $-COOH$ (carboxi), $-CONH_2$ (carboxamido) y $-CN$ (ciano). Los grupos funcionales y los heteroátomos pueden también ser directamente vecinos de modo que también abarcan combinaciones de varios átomos vecinos, como $-O-$ (éter), $-S-$ (tioéter), $-COO-$ (éster), $-CONH-$ (amida secundaria) o $-CONR-$ (amida terciaria).

60 Como halógenos se mencionan flúor, cloro, bromo y yodo.

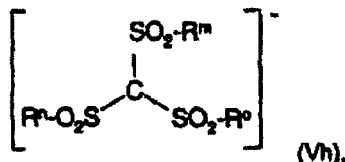
65 Como radicales orgánicos que contienen carbono, con 1 a 30 átomos de carbono, saturados o insaturados, acíclicos o cíclicos, alifáticos, aromáticos ó aralifáticos, se prefieren independientemente uno de otro los radicales R^a a R^d en el borato tetrasustituido (Va), el radical R^e en el sulfonato orgánico (Vb), el radical R^f en el carboxilato (Vc), los radicales R^g a R^l en las imidas (Ve), (Vf) y (Vg), los radicales R^m bis R^o en el metiuro (Vh), el radical R^p en el sulfato orgánico (Vi) y el radical R^s en el tiolato (Vn) para

ES 2 315 906 T3

- alquilo C_1 a C_{30} y sus componentes sustituidos con arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO-, -CO-O- ó -CO-N<, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosisilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, fenilmetil (bencilo), difenilmetil, trifenilmetil, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetil, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetil, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, metoxi, etoxi, formilo, acetilo ó $C_n F_{2(n-a)+(1-b)} H_{2a+b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ ó 1 (por ejemplo CF_3 , C_2F_5 , $CH_2CH_2C_{(n-2)}F_{2(n-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$);
 - cicloalquilo C_3 a C_{12} y sus componentes sustituidos arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- ó -CO-O-, como por ejemplo ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-ciclohexilo ó $C_n F_{2(n-a)-(1-b)} H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ ó 1 ;
 - alqueno C_2 a C_{30} y sus componentes sustituidos arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- ó -CO-O-, como por ejemplo 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo ó $C_n F_{2(n-a)-(1-b)} H_{2a-b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ;
 - cicloalqueno C_3 a C_{12} y sus componentes sustituidos arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, como por ejemplo 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo ó $C_n F_{2(n-a)-3(1-b)} H_{2a-3b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 ; y
 - arilo o heteroarilo con 2 a 30 átomos de carbono y componentes sustituidos alquilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, halógeno, hidroxilo, amino, carboxi, formilo, -O-, -CO- o -CO-O-, como por ejemplo fenilo, 2-metil-fenilo (2-tolilo), 3-metil-fenilo (3-tolilo), 4-metil-fenilo, 2-etilfenilo, 3-etil-fenilo, 4-etil-fenilo, 2,3-dimetil-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 2,5-dimetil-fenilo, 2,6-dimetil-fenilo, 3,4-dimetil-fenilo, 3,5-dimetil-fenilo, 4-fenilo-fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo ó $C_6 F_{(5-a)} H_a$ con $0 \leq a \leq 5$.
- En el anión, se trata de un borato tetrasustituido (Va) $[BR^a R^b R^c R^d]^-$, de modo que en estos se prefiere que todos los cuatro radicales R^a a R^d sean idénticos, donde estos representan preferiblemente flúor, trifluorometilo, pentafluoretilo, fenilo, 3,5-bis (trifluorometil) fenilo. Son particularmente preferidos los boratos tetrasustituidos (Va) tetrafluoroborato, tetrafenilborato y tetra[3,5-bis(trifluorometil)fenilo]borato.
- En el anión, se trata de un sulfonato orgánico (Vb) $[R^e-SO_3]^-$, de manera que el radical R^e representa preferiblemente metilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, p-tolilo o C_9F_{19} . Son sulfonatos orgánicos (Vb) particularmente preferidos trifluorometansulfonato (triflato), metanosulfonato, p-tolilsulfonato, nonadecafluoronansulfonato (nonaflato), dimetilenglicolmonometil-ettersulfato y octilsulfato.
- En el anión, se trata de un carboxilato (Vc) $[R^f-COO]^-$, de modo que el radical R^f representa preferiblemente hidrógeno, trifluorometilo, pentafluoroetilo, fenilo, hidroxil-fenilmetilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, etenilo, (vinilo), 2-propenilo, -CH=CH-COO-, cis-8-heptadecenilo, -CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COO- o alquilo C_1 a C_{18} ramificado o no ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, heptadecilo. Son carboxilatos (Vc) particularmente preferidos formiato, acetato, propionato, butirato, valerato, benzoato, mandelato, tricloroacetato, dicloroacetato, cloroacetato, trifluoroacetato, difluoroacetato, fluoroacetato.
- En el anión se trata de un (fluoroalquil) fluorofosfato (Vd) $[PF_x(C_3F_{2y+1-z}H_z)_{6-x}]^-$, de modo que se prefiere z igual a 0. Son (fluoroalquil) fluorofosfatos (Vd) particularmente preferidos, en los que $z = 0$, $x = 3$ y $1 \leq y \leq 4$, concretamente $[PF_3(CF_3)_3]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(C_3F_7)_3]^-$ y $[PF_3(C_4F_9)_3]^-$.
- En el anión se trata de una imida (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ o (Vg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, de manera que los radicales R^g a R^l representan independientemente uno de otro preferiblemente trifluorometilo, pentafluoroetilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo o alquilo C_1 a C_{12} , como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo,

decilo, undecilo o dodecilo. Son imidas (Ve), (Vf) y (Vg) particularmente preferidas $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{CF}_3]^-$ (bis (trifluorometilsulfonil)imida), $[\text{F}_5\text{C}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{F}_5]^-$ (bis(pentafluoroetilsulfonil)imida), $[\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{CO}-\text{CF}_3]^-$, $[\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{N}-\text{COCF}_3]^-$ y aquellos en los que los radicales R^g a R^l independientemente uno de otro representan metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo o fluorometilo.

En el anión se trata de un metiuro (Vh)



de modo que los radicales R^m a R^o representan independientemente uno de otro preferiblemente trifluorometilo, pentafluoretil, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo o alquilo C_1 a C_{12} ramificado o no ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo. Son metiuros (Vh) particularmente preferidos $[(\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ (tris (trifluorometilsulfonil) metiuro), $[(\text{F}_5\text{C}_2-\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ (bis (pentafluoroetilsulfonil)-metiuro) y aquellos en los que los radicales R^m a R^o representan independientemente uno de otro metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo ó fluormetilo.

En el anión, se trata de un sulfato orgánico (Vi) $[\text{R}^p\text{O}-\text{SO}_3]^-$, de modo que el radical R^p representa preferiblemente un radical alquilo ramificado o no ramificado C_1 a C_{30} . Son sulfatos (Vi) orgánicos particularmente preferidos metilsulfato, etilsulfato, propilsulfato, butilsulfato, pentilsulfato, hexylsulfato, heptilsulfato u octilsulfato.

En el anión, se trata de un halometalato (Vj) $[\text{M}_q\text{Hal}_r]^{s-}$, de modo que M representa preferiblemente aluminio, zinc, hierro, cobalto, antimonio o estaño. Hal representa preferiblemente cloro o bromo y muy particularmente preferido cloro. Preferiblemente, q es 1, 2 o 3, y r y s resultan correspondientemente de la estequiometría y carga de ión metálico.

En el anión, se trata de un tiolato (Vn) $[\text{R}^s\text{S}]^-$, de modo que el radical R^s representa preferiblemente un radical alquilo C_1 a C_{30} ramificado o no ramificado. Son tiolatos (Vn) particularmente preferidos metilsulfuro, etilsulfuro, n-propilsulfuro, n-butilsulfuro, n-pentilsulfuro, n-hexilsulfuro, n-heptilsulfuro, n-octilsulfuro o n-dodecilsulfuro.

De modo muy particularmente preferido, mediante el método acorde con la invención, se produce como compuesto de amonio cuaternario una sal de amonio cuaternario, en la que el anión parcial o totalmente desprotonado es tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, trifluorometansulfonato, metansulfonato, formiato, acetato, mandelato, nitrato, nitrito, trifluoracetato, sulfato, hidrogenosulfato, metilsulfato, etilsulfato, propilsulfato, butilsulfato, pentilsulfato, hexilsulfato, heptilsulfato, octilsulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, propionato, tetracloroaluminato, Al_2Cl_7^- , clorozincato, cloroferrato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, tris(trifluorometilsulfonil)metiuro, bis(pentafluoro-etilsulfonil)metiuro, p-toluilsulfonato, bis[salicilato(2-)]borato, tetracarbonilcobaltato, dimetilenglicolmonometiletersulfato, octilsulfato, oleato, estearato, acrilato, metacrilato, maleinato, hidrogenocitrato, vinilfosfonato, bis(pentafluoroetil)fosfinato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borato, dicianamida, tris(penta-fluoroetil)trifluorofosfato, tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, tetracianoborato ó clorocobaltato.

El valor pKa del ácido prótico orgánico o inorgánico a ser empleado en el método acorde con la invención es de 1,8 a 14, preferiblemente de 1,8 a 10, particularmente preferido de 2 a 10 y muy particularmente preferido de 3 a 10, medido a 25°C en solución acuosa.

La relación molar de dimetilsulfito a amina terciaria hibridizada sp^3 o imina hibridizada sp^2 en el método acorde con la invención es en general de 0,9 a 1,5, preferiblemente de 0,9 a 1,2, particularmente preferido de 0,9 a 1,1 y muy particularmente preferido de 0,95 a 1,05 y en particular de 0,99 a 1,02.

En el método acorde con la invención, la reacción entre la amina terciaria hibridizada sp^3 o imina hibridizada sp^2 , el dimetilsulfito y el ácido prótico orgánico o inorgánico ocurre a una temperatura de 10 a 100°C y una presión de 0,05 a 2 MPa absoluto, preferiblemente de 0,09 a 0,5 MPa absoluto, particularmente preferido de 0,09 a 0,2 MPa absoluto y muy particularmente preferido de 0,095 a 0,12 MPa.

El período de tiempo necesario para la reacción depende en primer lugar de la naturaleza química del educto (reactividad de la amina terciaria hibridizada sp^3 o imina hibridizada sp^2 y del ácido prótico orgánico o inorgánico) y la temperatura elegida de reacción. Ellos pueden ser determinados mediante algunos ensayos previos, en los cuales por ejemplo se define la cinética de reacción, se mide el curso de la temperatura de la reacción exotérmica y/o se pueden determinar analíticamente las concentraciones de los eductos y del producto. En general, el periodo de tiempo

ES 2 315 906 T3

requerido está en el rango de algunos minutos hasta un día, en general en el orden de magnitud de 0,5 a 24 horas, preferiblemente en el orden de magnitud de 0,5 a 10 horas.

En principio, como aparatos de reacción en el método acorde con la invención pueden emplearse todos los aparatos de reacción que son adecuados para una reacción en la fase líquida. Estos son en particular aparatos de reacción que hacen posible un mezclado correspondiente de los eductos líquidos, por ejemplo recipiente con agitador.

En el método acorde con la invención, el tipo y orden de adición de los eductos individuales no es esencial. De este modo es por ejemplo posible añadir al aparato de reacción uno después de otro, en cualquier orden o en forma paralela, la amina terciaria hibridizada sp^3 o imina hibridizada sp^2 , el dimetilsulfito y el ácido prótico orgánico o inorgánico. También es posible añadir previamente uno de los tres eductos y hacer gotear los otros dos eductos durante un período de tiempo de algunos minutos hasta varias horas.

También es posible en el método acorde con la invención ejecutar la reacción en presencia de un disolvente. Si se empleara un disolvente, se elige preferiblemente un disolvente con polaridad relativamente baja. Son por ejemplo solventes adecuados los hidrocarburos aromáticos con 6 a 10 átomos de carbono, dialquiléteres simétricos o asimétricos con en total 5 a 10 átomos de carbono, cicloalcanos con 5 a 8 átomos de carbono o alcanos C_5 a C_{10} . Como ejemplos concretos se conocen tolueno, xileno, etilbenceno, dietilbenceno, metiltert.-butileter, ciclohexano, hexano, heptano y octano. Sin embargo, la reacción acorde con la invención se ejecuta en ausencia de solventes.

Durante la reacción se forman el dióxido de azufre y metanol, donde por regla general la mayor parte del dióxido de azufre formado ya durante la reacción, escapa. Dependiendo de la temperatura de reacción, escapa también la mayor parte del metanol formado durante la reacción, o permanece en la mezcla de reacción. Para liberar la mezcla de reacción del dióxido de azufre y metanol es en general ventajoso colocar vacío a la mezcla de reacción después de ocurrida la misma y/o calentarla a una temperatura por encima del punto de ebullición del metanol y por debajo de la temperatura de descomposición del compuesto de amonio cuaternario. Si no se aplica ningún vacío, se calienta preferiblemente a una temperatura de 80 a 150°C. Mediante ensayos previos, pueden determinarse fácilmente las condiciones necesarias para liberar del dióxido de azufre y metanol remanentes, donde para ello de un modo ventajoso se analizan o se controlan el contenido de dióxido de azufre y metanol residuales así como eventualmente, de ser posible, los productos de descomposición del compuesto de amonio cuaternario.

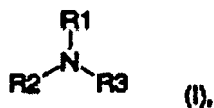
Dependiendo de la pureza deseada del compuesto de amonio cuaternario, puede ser ventajoso someter a continuación el producto obtenido a una etapa de purificación. Si a la temperatura de trabajo el producto es líquido, éste puede ser extraído con un solvente adecuado, en el cual el compuesto amonio cuaternario no sea soluble o lo sea sólo muy levemente. Para ello, son disolventes adecuados en general los solventes con polaridad relativamente baja como por ejemplo hidrocarburos aromáticos con 6 a 10 átomos de carbono, dialquiléteres simétricos o asimétricos con 5 a 10 átomos de carbono en total, cicloalcanos con 5 a 8 átomos de carbono o alcanos C_5 a C_{10} así como ésteres como por ejemplo acetato de etilo. Si el compuesto de amonio cuaternario es sólido a la temperatura de trabajo, éste puede ser lavado por ejemplo en un solvente adecuado cual el compuesto de amonio cuaternario no sea soluble o no sea tan sólo levemente. Igualmente, para ello son solventes adecuados por ejemplo los mencionados previamente. Además, el compuesto de amonio cuaternario sólido puede también ser separado por cristalización en un solvente adecuado. Para ello son solventes adecuados aquellos en los cuales se disuelve el compuesto amonio cuaternario, por ejemplo alcoholes, acetonitrilo, tetrahidrofurano o nitrobenzeno.

Dependiendo de otras aplicaciones de los, en dado caso, compuestos de amonio cuaternario purificados, es ventajoso secar estos antes por ejemplo al vacío.

El método acorde con la invención puede ser ejecutado en forma discontinua, semicontinua o continua. En la ejecución discontinua, se adicionan juntos los eductos y se ejecuta la reacción a la temperatura deseada. Después de terminada la reacción, se acondiciona la mezcla de reacción como se describió. En la ejecución continua, se añaden lentamente todos los tres eductos a la reacción a la temperatura deseada en el aparato de reacción. En ello, la mezcla de reacción es extraída continuamente de modo correspondiente a las cantidades de los eductos añadidos, y acondicionada como se describió. En ello, el acondicionamiento puede ocurrir igualmente en forma continua. En las variantes semicontinuas se añade por lo menos uno, preferiblemente dos o tres eductos a la temperatura deseada lentamente, donde la reacción en general ocurre en forma paralela a la adición. Después de haber adicionado la(s) cantidad(es) deseada(s), se deja en general la mezcla de reacción todavía por un cierto tiempo para la postreacción y a continuación se acondiciona como se describió.

En el método acorde con la invención se emplean como amina terciaria hibridizada sp^3 o imina hibridizada sp^2 preferiblemente una amina, un imidazol, una piridina o una guanidina.

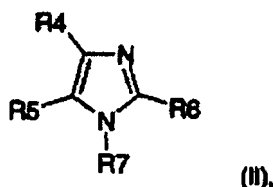
En el método acorde con invención se emplean como amina terciaria hibridizada sp^3 preferiblemente una amina de la fórmula general (I)



en la que

los radicales R_1 a R_3 significan independientemente uno de otro un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, donde el radical R_1 adicionalmente también puede representar hidrógeno; o el radical R_1 es como se definió antes y los radicales R_2 y R_3 significan juntos un radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales; o los radicales R_1 , R_2 y R_3 son juntos un radical orgánico trivalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 40 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales;

En el método acorde con la invención se emplea como imina terciaria hibridizada sp^2 preferiblemente un imidazol de la fórmula general (II)

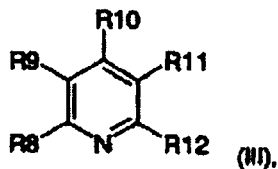


en la que

los radicales R_4 a R_7 independientemente uno de otro son un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y los radicales R_4 a R_6 adicionalmente significan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno o un grupo funcional y el radical R_7 adicionalmente puede representar hidrógeno; o

dos radicales vecinos juntos significan un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales.

En el método acorde con la invención se emplean como imina terciaria hibridizada sp^2 preferiblemente una piridina de la fórmula general (III)



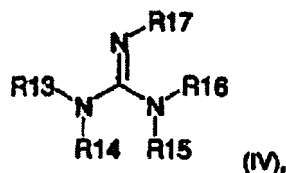
en la que

los radicales R_8 a R_{12} independientemente uno de otro significan hidrógeno, halógeno, un grupo funcional o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales; o

en cada caso independientemente uno de otro, dos radicales vecinos significan un radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y el(los) radical(es) remanente(s) es/son como se describió antes.

ES 2 315 906 T3

En el método acorde con la invención se emplea una imina terciaria hibridizada sp^2 preferiblemente una guanidina de la fórmula general (IV)



en la que

los radicales R_{13} a R_{17} independientemente uno de otro significan un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, donde los radicales R_{13} y R_{15} independientemente uno de otro pueden adicionalmente también representar hidrógeno; o en cada caso independientemente uno de otro, los radicales R_{13} y R_{14} y/o R_{15} y R_{16} juntos significan un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y el(los) radical(es) remanente(s) es/son como se describió antes; o los radicales R_{14} y R_{15} juntos significan un

radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y los radicales remanentes son como se describió antes.

Como heteroátomos, entran en consideración en la definición de los radicales R_1 a R_{17} en principio todos los heteroátomos que están en capacidad de reemplazar formalmente un grupo $-CH_2-$, $-CH=$, $-C\equiv$ o $=C-$. Si el radical que contiene carbono contiene heteroátomos, se prefieren oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silicio. Como grupos preferidos se mencionan en particular $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR-$, $-N=$, $-PR-$, $-PR_2$ y $-SiR_2-$, donde en los radicales R se trata de la parte remanente del radical que contiene carbono. El radical que contiene carbono puede en ello en el caso de R_4 a R_6 y R_8 a R_{12} también estar enlazado directamente al heteroátomo del anillo de imidazolio o bien piridinio.

Como grupos funcionales, entran en consideración en principio grupos funcionales que pueden estar enlazados a un átomo de carbono o un heteroátomo. Como ejemplos adecuados se mencionan $-OH$ (hidroxi), $=O$ (en particular grupos carbonilo), $-NH_2$ (amino), $=NH$ (imino), $-COOH$ (carboxi), $-CONH_2$ (carboxamido), $-SO_3H$ (Sulfo) y $-CN$ (ciano). Los grupos funcionales y los heteroátomos pueden también ser vecinos directamente, de modo que también incluyen combinaciones de varios átomos vecinos como por ejemplo $-O-$ (éter), $-S-$ (tioéter), $-COO-$ (éster), $-CONH-$ (amida secundaria) o $-CONR-$ (amida terciaria), por ejemplo di-(alquil C_1-C_4)-amino, C_1-C_4 alquiloxicarbonil o C_1-C_4 alquiloxi.

Como halógenos se mencionan flúor, cloro, bromo e yodo.

Preferiblemente en el método acorde con la invención se emplean las aminas (I), imidazoles (II), piridinas (III) y guanidinas (IV) en las que los radicales R_4 a R_6 y R_8 a R_{12} independientemente uno de otro son

- hidrógeno;
- halógeno; o
- un grupo funcional;

y los radicales R_1 a R_{17} independientemente uno y otro en cada caso son

- alquilo C_1 a C_{18} en dado caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos;
- alqueno C_2 a C_{18} en dado caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos;
- arilo C_6 a C_{12} en dado caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos;

ES 2 315 906 T3

- cicloalquilo C₅ a C₁₂ en dado caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos;
- cicloalqueno C₅ a C₁₂ en dado caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos; o
- un heterociclo de 5 a 6 miembros que exhibe en dado caso átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre sustituido con grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos; o

radicales vecinos R₁ y R₂, R₂ y R₃, R₁ y R₃, R₄ y R₅, R₅ y R₇, R₇ y R₆, R₈ y R₉, R₉ y R₁₀, R₁₀ y R₁₁, R₁₁ y R₁₂, R₁₃ y R₁₄, R₁₄ y R₁₅, R₁₅ y R₁₆, R₁₃ y R₁₇ así como R₁₆ y R₁₇ juntos forman

- un anillo saturado, saturado o aromático en dado caso sustituido por grupos funcionales arilo, alquil, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos e interrumpido en dado caso por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos.

En alquilos C₁ a C₁₈ sustituidos en dado caso por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos, y/o heterociclos se trata preferiblemente en metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tridecilo, 1-tetradecilo, 1-pentadecilo, 1-hexadecilo, 1-heptadecilo, 1-octadecilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, bencilo (fenilmetilo), difenilmetilo (benzidrido), trifenilmetilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, α , α -dimetilbencilo, p-toluilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxicarbonilo)-etilo, metoxi, etoxi, formilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 6-hidroxihexilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilaminoetilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 2-hidroxi-2,2-dimetiletilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietil, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo, 6-etoxihexilo, acetilo, C_nF_{2(n-a)+(1-b)}H_{2a+b} con n igual a 1 a 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1 (por ejemplo CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(n-2)F_{2(n-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₁, C₁₂F₂₅), clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, 1,1-dimetilo-2-cloroetilo, metoximetilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octilooxietilo, 2-metoxiisopropilo, 2-(metoxicarbonilo)-etilo, 2-(etoxicarbonilo)-etilo, 2-(n-butoxicarbonilo)-etilo, butiltioetilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 5-hidroxi-3-oxa-pentilo, 8-hidroxi-3,6-dioxa-octilo, 11-hidroxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-hidroxi-4-oxa-heptilo, 11-hidroxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-hidroxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-hidroxi-5-oxa-nonilo, 14-hidroxi-5,10-dioxa-tetradecilo, 5-metoxi-3-oxa-pentilo, 8-metoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-metoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-metoxi-4-oxa-heptilo, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-metoxi-4,8,12-trioxapentadecilo, 9-metoxi-5-oxa-nonilo, 14-metoxi-5,10-dioxa-tetradecilo, 5-etoxi-3-oxa-pentilo, 8-etoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-etoxi-4-oxa-heptilo, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonilo o 14-etoxi-5,10-oxa-tetradecilo.

En los alqueno C₂ a C₁₈ sustituidos en dado caso por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, se trata preferiblemente de vinilo, 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1.

En los arilo C₆ a C₁₂ en dado caso sustituidos por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de fenilo, toluilo, xililo, α -naftilo, β -naftilo, 4-difenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, isopropilfenilo, tert.-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo, etoximetilfenilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o tert.-butiltiofenilo o C₆F_(5-a)Ha con 0 ≤ a ≤ 5.

En los cicloalquil C₅ a C₁₂ sustituido en dado caso por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxi-ciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, dicloro-ciclopentilo, C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b} con n ≤ 30, 0 ≤ a ≤ n y b = 0 o 1 así como un sistema bicíclico saturado o insaturado como por ejemplo norbornilo o norbornenilo.

ES 2 315 906 T3

En cicloalqueno C_5 a C_{12} sustituido en dado caso por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo o $C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ con $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b = 0$ o 1 .

5 En un heterociclo de cinco o seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre sustituido en dado caso por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos se trata preferiblemente de furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxil, benzimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo o difluorpiridilo.

10 Si los radicales vecinos R_1 y R_2 , R_2 y R_3 , R_1 y R_3 , R_4 y R_5 , R_5 y R_7 , R_7 y R_6 , R_8 y R_9 , R_9 y R_{10} , R_{10} y R_{11} , R_{11} y R_{12} , R_{13} y R_{14} , R_{14} y R_{15} , R_{15} y R_{16} , R_{13} y R_{17} así como R_{16} y R_{17} forman juntos un anillo saturado, insaturado o aromático, sustituidos en dado caso por grupos funcionales arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino
15 1-oxa-1,3-propileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propenileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 1-aza-1,3-propenileno, 1-c1-c4-alkil-1-aza-1,3-propenileno, 1,4-buta-1,3-dienileno, 1-aza-1,4-buta-1,3-dienileno o 2-aza-1,4-buta-1,3-dienileno.

Si los radicales arriba mencionados contienen átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino sustituidos o no sustituidos, no hay limitación para el número de átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino. Por regla general
20 ellos no suben a más de 5 en el radical, preferiblemente no más de 4 y de modo muy particularmente preferido no más de 3.

Si los radicales arriba mencionados contienen heteroátomos, entre dos heteroátomos se encuentra por regla general por lo menos un átomo de carbono, preferiblemente por lo menos dos átomos de carbono.

25 De modo particularmente preferido, los radicales R_1 a R_3 , R_7 así como R_{13} a R_{17} independientemente uno de otro representan alquilo C_1 a C_{12} ramificado o no ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, 2-hidroxietil, bencilo, 3-fenilpropilo, vinilo, 2-cianoetil, 2-(metoxicarbonilo)-etil, 2-(etoxicarbonilo)-etil, 2-(n-butoxi-carbonilo)-etil, dimetilamino, dietilamino, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetil, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo, o representa 6-hidroxihexilo o ácido propilsulfónico. Además, el radical R_7 representa de modo particularmente preferido un grupo sulfo o un radical sulfoalquilo C_1 a C_{12} ramificado o no ramificado.

30 De modo particularmente preferido, los radicales R_4 a R_6 y R_8 a R_{12} independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo C_1 a C_{12} ramificado o no ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 2-hidroxietil, 2-cianoetil, 2-(metoxicarbonilo)-etil, 2-(etoxicarbonilo)-etil, 2-(n-butoxicarbonilo)-etil, dimetilamino, dietilamino, cloro, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetil, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo o representa 6-hidroxihexilo.

50 De modo particularmente preferido, los radicales R_4 a R_6 y R_8 a R_{12} independientemente uno de otro representan hidrógeno o un alquilo C_1 a C_{12} ramificado o no ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, 2-hidroxietil, 2-cianoetil, 2-(metoxicarbonilo)-etil, 2-(etoxicarbonilo)-etil, 2-(n-butoxicarbonilo)-etil, dimetilamino, dietilamino, cloro, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetil, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo o representa 6-hidroxihexilo.

60 En el método acorde con la invención se prefiere muy particularmente el empleo como amina (I) de trimetilamina, dimetiletilamina, dimetil-n-propilamina, dietilmetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, di-n-propilmetilamina, tri-n-butilamina, di-n-butilmetilamina, tri-n-pentilamina, n-metilpiperidina, n,n-dimetilanilina y n-metilmorfolina.

65 En el método acorde con la invención se prefiere muy particularmente el empleo como imidazol (II) de N-metilimidazol, N-etilimidazol, N-(1-propil)imidazol, N-(1-butil)imidazol, N-(1-hexil)imidazol, N-(1-octil)imidazol, N-(1-decil)imidazol, N-(1-dodecil)imidazol y N-(1-pentadecil)imidazol.

ES 2 315 906 T3

En el método acorde con la invención se prefiere muy particularmente el empleo como piridina (III) de piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 2-etilpiridina y 2,6-dietilpiridina.

5 En el método acorde con la invención se prefiere muy particularmente el empleo como guanidina (IV) de N,N,N',N',N''-pentametilguanidina.

10 Si en el método acorde con invención se emplean aminas, la reacción entre ellas, el dimetilsulfito y el ácido prótico orgánico o inorgánico ocurre preferiblemente a una temperatura de 10 a 80°C, particularmente preferido de 10 a 60°C y muy particularmente preferido de 10 a 40°C.

15 Si en el método acorde con invención se emplearan imidazoles, piridinas o guanidinas, la reacción entre ellas, el dimetilsulfito y el ácido prótico orgánico o inorgánico ocurre preferiblemente a una temperatura de 20 a 100°C, particularmente preferido de 30 a 90°C y muy particularmente preferido de 50 a 80°C.

20 En una forma general de operar se coloca uno de los tres eductos y se introducen los otros dos eductos en forma paralela, mezclando en un período de tiempo de algunos minutos hasta algunas horas a la temperatura deseada y la presión deseada. Después de la adición final se deja en general la mezcla de reacción por unos minutos a unas horas más bajo agitación adicional, donde de modo ventajoso para la separación del dióxido de azufre y metanol residuales se aplica un vacío y/o se aumenta la temperatura hasta 150°C. Preferiblemente, se lava el compuesto amonio cuaternario obtenido con un solvente adecuado y a continuación se seca al vacío.

25 El método acorde con la invención hace posible la producción de compuestos de amonio cuaternario con anión elegible de modo flexible, en una pureza más alta, sin etapas costosas de purificación, es fácil de realizar y no requiere, debido al empleo de dimetilsulfito como agente metilante, de ninguna sustancia tóxica. A pesar del empleo del dimetilsulfito, en el método acorde con la invención se evita casi por completo o por lo menos se reprime claramente la transposición del metilsulfito formado hasta metanosulfonato, lo cual definitivamente hace posible la alta pureza de los compuestos de amonio cuaternario respecto al eventual anión metanosulfonato del subproducto. Por el contrario, los compuestos de amonio cuaternario producidos de acuerdo con el estado de la técnica contienen cantidades signifi-
30 cativas de anión metanosulfonato, el cual se ha formado por transposición del anión metilsulfito y no se descompone en componentes fácilmente volátiles.

35 Los compuestos de amonio cuaternario obtenibles según el método acorde con la invención son por lo tanto adecuados para el empleo sin problema en la industria electrónica.

Ejemplos

Ejemplo 1

40 *Acorde con la invención*

Se colocaron 21,11 g (0,192 mol) de dimetilsulfito a temperatura ambiente y se hizo gotear bajo agitación en un lapso de 25 minutos 23,8 g (0,192 mol) de N-butilimidazol y 12 g (0,2 mol) de ácido acético. Se agitó la mezcla de reacción por 15 horas a 60°C y a continuación se calentó por 4 horas a 120°C y se separó por destilación del dióxido
45 de azufre así como el metanol restantes. Se secó bajo vacío de 0,3 kPa (3 mbar) y a 100°C el producto de reacción obtenido. El rendimiento fue de 35,5 g, correspondiente al 93% de rendimiento teórico total.

Se analizó por espectroscopia de RMN el producto líquido obtenido y fue identificado como acetato de N,N'-butilmetilimidazolio:

50 [1 H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 0,9 ppm (t - 3H); 1,3 ppm (m - 2H); 1,8 ppm (m - 2H); 1,9 ppm (s - 3HCH₃COO-); 2,8 ppm (s - 3H - CH₃SO₃-); 3,4 ppm (s - 3H); 3,8 ppm (s - 3H); 4,2 ppm (t - 2H); 7,4 ppm (d - 2H); 8,7 ppm (s - 1H)

55 Una valoración cuantitativa del espectro RMN arrojó, a partir de la relación de señales 2,8 ppm (3H - metanosulfonato) : 3,8 ppm (3H - grupo metilo en el nitrógeno del imidazolio), que la proporción del metanosulfonato formado estaba por debajo del límite de detección. Éste era de 3% molar. Por consiguiente, la pureza del acetato de N,N'-butilmetilimidazolio fue > 97%.

Ejemplo 2

60 *Ejemplo de comparación*

Se mezclaron 62 g (0,5 mol) de N-butilimidazol con 55 g (0,5 mol) de dimetilsulfito en un matraz de cuatro
65 cuellos de 250 mL a temperatura ambiente y se calentaron a 80°C. Se agitó la mezcla de reacción durante 5 horas y después se enfrió. El resultante fue extraído por agitación dos veces con acetato de etilo y a continuación secado al vacío. El rendimiento obtenido fue de 108,6 g, correspondiente al 92,8% del rendimiento teórico total (metilsulfito y metanosulfonato de N,N'-butilmetilimidazolio).

ES 2 315 906 T3

A 50,3 g (0,21 mol) de este resultante se añadieron ahora 13 g (0,21 mol) de ácido acético y se calentó la mezcla de reacción a 110°C. En ello se observó un ligero reflujo. Se eliminaron bajo vacío los componentes volátiles (metanol y bióxido de azufre). A continuación se secó el resultante a 140°C bajo vacío. El rendimiento obtenido fue de 37,6 g, correspondiente a 90% del rendimiento teórico respecto al metilsulfito y metanosulfonato de N,N'-butilmetilimidazolio empleados.

El rendimiento aritmético total respecto al N-butylimidazol empleado fue de $92,8\% \cdot 90\% = 83,5\%$.

El producto líquido obtenido fue analizado por espectroscopia de RMN y se identificó como una mezcla de acetato de N,N'-butilmetilimidazolio y metanosulfonato de N,N'-butilmetilimidazolio:

[1 H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 0,9 ppm (t - 3H); 1,3 ppm (m - 2H); 1,8 ppm (m - 2H); 1,9 ppm (s - 3HCH₃COO-); 2,8 ppm (s - 3H - CH₃SO₃-); 3,4 ppm (s - 3H); 3,8 ppm (s - 3H); 4,2 ppm (t - 2H); 7,4 ppm (d - 2H); 8,7 ppm (s - 1H)

Una valoración cuantitativa del espectro RMN arrojó, a partir de la relación de señales 2,8 ppm (3H -metanosulfonato) : 3,8 ppm (3H -grupo metilo en el nitrógeno de imidazolio), que la proporción del metanosulfonato formado fue de 21% molar. La pureza del acetato de N,N'-butilmetilimidazolio fue por consiguiente únicamente de 79%.

Una comparación de los ejemplos 1 y 2 muestra que mediante el método acorde con la invención puede obtenerse acetato de N,N'-butilmetilimidazolio en una pureza de > 97% y un rendimiento total de 93%, mientras que la síntesis de dos pasos de acuerdo con el ejemplo 2 hizo posible solamente una pureza de 79% y un rendimiento total de 83,5%.

Ejemplo 3

Ejemplo de comparación con acetonitrilo como solvente

Se ejecutó el ejemplo 3 en forma esencialmente análoga al ejemplo 1 de JP 2001-322,970.

Se añadieron conjuntamente 20,0 g (0,198 mol) de trietilamina, 21,8 g (0,198 mol) de dimetilsulfito y 40 mL de acetonitrilo y se calentaron bajo presión atmosférica y bajo agitación y reflujo durante 2 horas. A continuación se separó por destilación bajo presión reducida el acetonitrilo y se obtuvo la sal líquida de trietilmetilamonio. Esta fue disuelta en 100 mL de agua y añadida a 38,0 g de solución acuosa al 50% de ácido tetrafluorobórico, correspondiente a 0,198 mol de HBF₄. Se calentó la solución a 70°C, donde se desprendió el dióxido de azufre formado. Luego de terminar el desprendimiento del bióxido de azufre, se destilaron bajo vacío el agua y el metanol. El rendimiento teórico total fue de 92% (metilsulfito y metanosulfonato de trietilmetilamonio).

Comparado con el ejemplo 1 de JP 2001-322,970, donde se describe un rendimiento de 96%, el rendimiento en el ensayo de ajuste fue de 92%.

El producto líquido obtenido fue analizado por espectroscopia de RMN y fue identificado como mezcla de metilsulfito y metanosulfonato de trietilmetilamonio:

[1H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 1,3 ppm (t - 9H); 2,8 ppm (s - 3H - metanosulfonato); 2,9 ppm (s - 3H); 3,3 ppm (q - 6H)

Además, por una valoración cuantitativa del espectro de RMN a partir de la relación de señales 2,8 ppm (3H - metanosulfonato) : 2,9 ppm (3H - grupo metilo en el nitrógeno de amonio) se determinó la proporción del metanosulfonato en 6,1% molar. La pureza del metilsulfito de trietilmetilamonio fue solamente de 93,9%.

Ejemplo 4

Ejemplo de comparación con acetonitrilo como solvente

Se realizó el ejemplo 4 en forma esencialmente análoga al ejemplo 1 de JP 2001-322,970, donde en lugar de trietilamina, se empleó piridina.

Se adicionaron conjuntamente 15,66 g (0,198 mol) de piridina, 21,8 g (0,198 mol) de dimetilsulfito y 40 mL de acetonitrilo y se calentaron bajo reflujo a presión atmosférica y con agitación por 2 horas. A continuación se separó por destilación bajo presión reducida el acetonitrilo y se obtuvo la sal líquida de metilpiridinio. Esta fue disuelta en 100 mL de agua y se le adicionaron 38,0 g de solución acuosa al 50% de ácido tetrafluorobórico, correspondiente a 0,198 mol de HBF₄. Se calentó la solución a 70°C, donde se desprendió el dióxido de azufre formado. Después de terminado el desarrollo de bióxido de azufre, se separaron por destilación bajo vacío el agua y el metanol. El rendimiento teórico total fue de 86,8% (metilsulfito y metanosulfonato de metilpiridinio).

Se analizó por espectroscopia de RMN el producto líquido obtenido y se identificó como mezcla de metilsulfito de metilpiridinio y metanosulfonato de metilpiridinio:

ES 2 315 906 T3

[1 H-NMR, 400Mhz], D₂O.: 2,8 ppm (s - 3H - metanosulfonato); 4,4 ppm (s - 3H); 4,45 ppm (s - 3H -subproductos); 8,0 ppm (m, 2H); 8,5 ppm (m- 1H); 8,8 ppm (m - 2H)

5 Además, mediante una valoración cuantitativa del espectro de RMN a partir de la relación de señales 2,8 ppm (3H-metanosulfonato) : 4,4 ppm (3H -grupo metilo en el nitrógeno de piridinio) se determinó la fracción del metanosulfonato formado en 10,5% molar. La pureza del metilsulfito de piridinio fue solamente de 89,5%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de compuestos de amonio cuaternario mediante la reacción de la correspondiente amina terciaria hibridizada sp^3 ó imina hibridizada sp^2 con dimetilsulfito, el cual está **caracterizado** porque la reacción se ejecuta

(i) en presencia de un ácido prótico orgánico o inorgánico con un valor de pKa de 1,8 a 14, medido a 25°C en solución acuosa; y

(ii) a una temperatura de 10 a 100°C.

2. Método acorde con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea una relación molar del ácido prótico orgánico o inorgánico a la amina terciaria hibridizada sp^3 o la imina hibridizada sp^2 , de 0,9 a 1,5.

3. Método según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque como ácido prótico orgánico o inorgánico se emplea un ácido cuyo anión parcial o totalmente desprotonado es fluoruro; hexafluorofosfato; hexafluoroarseniato; hexafluoroantimoniato; trifluoroarseniato; nitrito; nitrato; sulfato; hidrogensulfato; carbonato; hydrogencarbonato; fosfato; hidrogenfosfato; dihidrogenfosfato, vinilfosfonato, dicianamida, bis (pentafluoroetil) fosfinato, tris (pentafluoroetil) trifluorofosfato, trifluorofosfato de tris (heptafluoropropilo), bis [oxalato (2-)] borato, bis [salicilato(2-)] borato, bis [1,2-benzoldiolato (2-)-O, O'] borato, tetracianoborato, tetracarbonilcobaltato;

borato tetrasustituido de la fórmula general (Va) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$, donde R^a a R^d representa independientemente uno de otro, flúor o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, que tiene 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

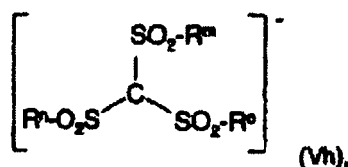
sulfonato orgánico de la fórmula general (Vb) $[R^e-SO_3]^-$, donde R^e representa un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

carboxilato de la fórmula general (Vc) $[R^f-COO]^-$, donde R^f representa hidrógeno o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

(fluoroalquil) fluorofosfato de la fórmula general (Vd) $[PF_x (C_y F_{2y+1-z} H_z)_{6-x}]^-$, donde $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ y $0 \leq z \leq 2y+1$;

imida de las fórmulas generales (Ve) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Vf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ ó (IVg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, donde R^g a R^l independientemente uno de otro representan hidrógeno o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

metiuro de la fórmula general (Vh)



donde R^m a R^o independientemente uno de otro representan hidrógeno o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

sulfato orgánico de la fórmula general (Vi) $[R^pOSO_3]^-$, donde R^p representa un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno;

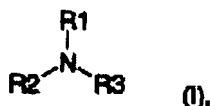
halometalato de la fórmula general (Vj) $[M_q Hal_r]^{s-}$, donde M representa un metal y Hal representa flúor, cloro, bromo o yodo, q y r son números enteros positivos e indican la estequiometría del complejo, y s es un número entero positivo e indica la carga del complejo; o

sulfuro, hidrogenosulfuro, hidrogenopolisulfuro de la fórmula general (Vk) $[HS_v]^-$, polisulfuro de la fórmula general (Vm) $[S_v]^{2-}$, donde v es un número entero positivo de 2 a 10, tiolato de la fórmula general (Vn) $[R^sS]^-$, donde R^s representa o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual puede contener uno o varios heteroátomos y/o estar sustituido por uno o varios grupos funcionales o halógeno.

4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque como ácido prótico orgánico o inorgánico se emplea un ácido cuyo anión parcial o totalmente desprotonado es tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, trifluormetansulfonato, metansulfonato, formiato, acetato, mandelato, nitrato, nitrito, trifluoroacetato, sulfato, hidrogenosulfato, metilsulfato, etilsulfato, propilsulfato, butilsulfato, pentilsulfato, hexilsulfato, heptilsulfato, octilsulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, propionato, tetracloroaluminato, $Al_2Cl_7^-$, clorozincato, cloroferrato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, tris(trifluorometilsulfonil)metiuro, bis(pentafluoro-etilsulfonil)metiuro, p-tolilsulfonato, bis[salicilato(2-)]borato, tetracarbonilcobaltato, dimetilenglicolmonometiletersulfato, octilsulfato, oleato, estearato, acrilato, metacrilato, maleinato, hidrogencitrato, vinilfosfonato, bis(pentafluoroetil)fosfinato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borato, dicianamida, tris(penta-fluoroetil)trifluorofosfato, tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, tetracianoborato ó clorocobaltato.

5. Método según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se emplea una relación molar de dimetilsulfito a la amina terciaria hibridizada sp^3 ó imina hibridizada sp^2 de 0,9 a 1,5.

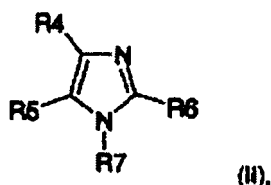
6. Método según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como amina terciaria hibridizada sp^3 se emplea una amina de la fórmula general (I)



en la que

los radicales R_1 a R_3 significan independientemente uno de otro radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, donde el radical R_1 adicionalmente también puede representar hidrógeno; o el radical R_1 es como se definió antes y los radicales R_2 y R_3 significan juntos un radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales; o los radicales R_1 , R_2 y R_3 son juntos un radical orgánico trivalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 40 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales.

7. Método acorde con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como imina terciaria hibridizada sp^2 se emplea un imidazol de la fórmula general (II)

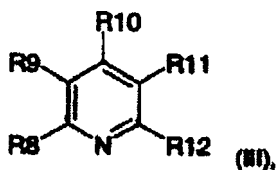


en la que

los radicales R_4 a R_7 independientemente uno de otro son un grupo sulfo o radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y los radicales R_4 a R_6 adicionalmente significan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno o un grupo funcional y el radical R_7 adicionalmente puede representar hidrógeno; o

dos radicales vecinos juntos significan un radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales y el radical restante es como se definió antes.

8. Método según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como imina terciaria hibridizada sp^2 se emplea una piridina de la fórmula general (III)

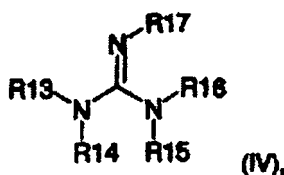


en la que

los radicales R_8 a R_{12} independientemente uno de otro significan hidrógeno, halógeno, un grupo funcional o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales; o

en cada caso independientemente uno de otro, dos radicales vecinos significan radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y el(los) radical(es) remanente(s) es/son como se describió antes.

9. Método según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque como imina terciaria hibridizada sp^2 se emplea una guanidina de la fórmula general (IV)



en la que

los radicales R_{13} a R_{17} independientemente uno de otro significan un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 20 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, donde los radicales R_{13} y R_{15} independientemente uno de otro pueden adicionalmente también representar hidrógeno; o en cada caso independientemente uno de otro, los radicales R_{13} y R_{14} y/o R_{15} y R_{16} juntos significan un radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y el(los) radical(es) remanente(s) es/son como se describió antes; o los radicales R_{14} y R_{15} juntos significan un

radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático ó aralifático, con 1 a 30 átomos de carbono, el cual es no sustituido o sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos y/o grupos funcionales, y los radicales remanentes son como se describió antes.

10. Método según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque como amina terciaria hibridizada sp^3 o imina hibridizada sp^2 se emplean trimetilamina, dimetiletilamina, dimetil-n-propilamina, dietilmetilamina, trietil-amina, tri-n-propilamina, di-n-propilmetilamina, tri-n-butilamina, di-n-butilmetilamina, tri-n-pentilamina, N-metilpiperidina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, N-(1-propil)imidazol, N-(1-butil)imidazol, N-(1-hexil)-imidazol, N-(1-octil)imidazol, N-(1-decil)imidazol, N-(1-dodecil)imidazol, N-(1-pentadecil)imidazol, piridina, 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 2-etilpiridina, 2,6-dietilpiridina o N,N,N',N',N''-pentametilguanidina.