

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 565**

51 Int. Cl.:

**C07C 231/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2011** **E 11722108 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014** **EP 2580185**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos esteramidas**

30 Prioridad:

**09.06.2010 FR 1054536**

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

**27.10.2014**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)**  
**40, rue de la Haie Coq**  
**93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**VIDAL, THIERRY;**  
**RACHED, RABIH y**  
**GUGLIERI, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 513 565 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de compuestos esteramidas.

5 La presente invención concierne a un procedimiento de preparación de compuestos esteramidas.

Más particularmente, la invención es relativa a un procedimiento de preparación de compuestos esteramidas mediante una reacción entre un diéster y una amina.

10 Los compuestos esteramidas son conocidos por sus aplicaciones como disolventes, especialmente en aplicaciones fitosanitarias, como se describe, por ejemplo, en el documento WO2009/092795.

Existen varias vías de acceso a dichos compuestos esteramidas.

15 El documento US4588833 describe un procedimiento de preparación de esteramidas mediante una reacción a elevada temperatura, catalizada por cobalto, de una amida insaturada con un alcohol y monóxido de carbono.

El documento US3417114 describe, en el ejemplo 9, un procedimiento de preparación simultánea de un compuesto esteramida «DMGME» de fórmula:  $\text{MeOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CONMe}_2$  y de un compuesto diamida «TMG» de fórmula:  $\text{Me}_2\text{NOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CONMe}_2$ , seguido de la separación por destilación de estos dos compuestos. Para llevar a cabo la reacción, la dimetilamina gaseosa se pone a burbujear durante 2 h en un medio que comprende glutarato de dimetilo previamente purificado y una disolución de metilato de sodio. Los dos compuestos (la DMGME y la TMG) son a continuación aislados mediante destilación a partir de la mezcla compleja obtenida.

25 El documento US3288794 describe el mismo procedimiento que el documento US3417114, así como la preparación simultánea del éster metílico de N,N-dimetil-adipamida y de N,N,N',N'-tetrametil-adipamida con otro operativo similar, seguido igualmente de una separación mediante destilación.

En el caso de los diésteres, los procedimientos de la técnica anterior descritos anteriormente no son selectivos para la esteramida. La proporción de diamida es asimismo a menudo mayoritaria, y la esteramida se considera como un subproducto que no ha reaccionado totalmente.

Además, para dichos procedimientos es necesaria una etapa de purificación del diéster previa a la reacción, lo que complica el procedimiento.

35 Este tipo de procedimiento necesita igualmente tratamientos pesados y costosos del medio de reacción después de la reacción para aislar la diamida y la esteramida, como por ejemplo, destilaciones.

Además, con estos procedimientos de la técnica anterior, los productos en bruto formados pueden presentar una fuerte coloración amarilla anaranjada que es molesta para las utilizaciones posteriores. Los productos son sometidos por lo tanto a etapas complementarias de purificación. Todos estos tratamientos de purificación hacen más complejos los procedimientos de fabricación de las esteramidas.

45 Para intentar paliar el problema de la baja selectividad para la esteramida, es habitual trabajar a bajas temperaturas, es decir, inferiores a la temperatura ambiente, refrigerando el medio de reacción. No obstante, la disminución de la temperatura de la reacción disminuye significativamente la cinética de la reacción y por lo tanto la productividad del procedimiento.

50 Existe por lo tanto una necesidad de encontrar un procedimiento de fabricación de compuestos esteramidas a partir de diésteres que sea selectivo para la esteramida. Además, el procedimiento debe ser fácil de llevar a cabo en una instalación industrial. Otro imperativo al que debe responder el procedimiento es que la cinética de la reacción debe ser grande. Finalmente, el procedimiento de fabricación de la esteramida debería ser productivo.

A este efecto, la presente invención propone un procedimiento de preparación de un compuesto esteramida de fórmula (I) siguiente:

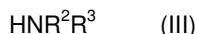


que comprende una etapa de reacción entre:

un compuesto diéster de fórmula (II) siguiente:



5 y una amina de fórmula (III) siguiente:



en presencia de un compuesto básico,

10 fórmulas en las que:

- A es un enlace covalente o un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que comprende un número de átomos de carbono entre 1 y 12,

15 -  $R^1$  es un grupo hidrocarbonado eventualmente sustituido que comprende entre 1 y 36 átomos de carbono,

-  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, son grupos elegidos de entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados, eventualmente sustituidos, que comprenden entre 1 y 36 átomos de carbono,

20 - pudiendo formar  $R^2$  y  $R^3$  conjuntamente un ciclo que comprende el átomo de nitrógeno al que están unidos, estando dicho ciclo dado el caso sustituido y/o comprendiendo un heteroátomo complementario, y

- no siendo  $R^2$  y  $R^3$  simultáneamente átomos de hidrógeno,

25 caracterizado por el hecho de que

- se co-adiciona la amina de fórmula (III) en forma gaseosa y el compuesto básico sobre el compuesto diéster de fórmula (II),

30 - y que la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior o igual a 30 °C.

Por « se co-adiciona », se comprenderá, en el sentido de la presente invención, que los compuestos son añadidos sobre el compuesto diéster (II) simultáneamente pero a través de alimentaciones independientes. Por « simultáneamente », se comprenderá que los compuestos tendrán al menos un periodo de adición común, pudiendo la adición comenzar y acabar en momentos diferentes para cada compuesto. De forma preferida, la adición de los dos compuestos comenzará al mismo tiempo.

Según un modo ventajoso de realización de la invención, la duración de la co-adición (el periodo de adición común) está comprendida entre 30 minutos y 6 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 3 horas y aún más preferiblemente entre 30 minutos y 2 horas.

En el procedimiento de la invención interviene por lo tanto un compuesto diéster de fórmula (II), que presenta ventajosamente las características indicadas a continuación.

45 Según un modo ventajoso de la invención, en las fórmulas (I) y (II), A es un grupo alquileo divalente ramificado que comprende un número de átomos de carbono que varía entre 2 y 12, preferiblemente que varía entre 3 y 6 átomos de carbono.

50 De forma preferida, en las fórmulas (I) y (II), los grupos  $R^1$ , idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que comprenden entre 1 y 16 átomos de carbono y que pueden portar uno o varios sustituyentes. Por « sustituyente » se entiende, a título ilustrativo y sin carácter limitante, un grupo alquilo que tiene preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono, un alcoxi que tiene preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono, un hidróxi o un halógeno.

55 Preferentemente, los grupos  $R^1$ , idénticos o diferentes, se eligen de entre los grupos alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo y arilalquilo, pudiendo portar dichos grupos uno o varios sustituyentes.

Más particularmente  $R^1$  se elige preferiblemente de entre los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terciobutilo, sec-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo,

ciclohexilo, metilciclohexilo, 2-etilbutilo, 3-metilpentilo, n-heptilo, isoheptilo, sec-heptilo, 3-metilhexilo, 4-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 3-etilpentilo, n-octilo, isooctilo, 3-metilheptilo, n-nonilo, n-decilo, undecilo, n-dodecilo, tridecilo, tetradecilo y pentadecilo.

5 En un modo particularmente ventajoso,  $R^1$  se elige de entre los grupos metilo y etilo.

Lo más preferiblemente, el compuesto diéster de fórmula (II) es una mezcla de los compuestos diésteres de fórmulas (II.1), (II.2) y (II.3) siguientes:

10  $R^1OOC-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-COOR^1$  (II.1)

$R^1OOC-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-COOR^1$  (II.2)

$R^1OOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOR^1$  (II.3)

15 con  $R^1$  tal como el definido anteriormente.

La mezcla de los compuestos diésteres de fórmulas (II.1), (II.2) y (II.3) puede presentar la siguiente composición:

- 20 - del 75 al 95 % en peso del compuesto de fórmula (II.1), preferiblemente del 85 al 95 % en peso,  
 - del 3 al 23 % en peso del compuesto de fórmula (II.2), preferiblemente del 4 al 14 % en peso,  
 - del 0,1 al 10 % en peso del compuesto de fórmula (II.3), preferiblemente del 0,1 al 3 % en peso.

Es particularmente preferido que para la mezcla de los compuestos diésteres de fórmulas (II.1), (II.2) y (II.3) anteriores, los grupos  $R^1$  sean grupos metilo. Puede tratarse especialmente de una mezcla de diésteres comercializada por Rhodia con la denominación Rhodiasolv® IRIS.

Según un modo ventajoso de la invención, el compuesto diéster (II) se introduce puro, es decir, no se ha llevado a disolución en un disolvente orgánico. Sin embargo, es posible que el compuesto diéster (II) sea llevado a disolución en un disolvente orgánico. Según un modo preferido de realización de la invención, el disolvente orgánico se elige de entre los disolventes orgánicos volátiles, especialmente alcoholes y éteres, preferiblemente entre metanol, etanol tetrahidrofurano (THF) y sus mezclas. Más preferiblemente, el disolvente orgánico es el metanol.

Igualmente, en el procedimiento de la invención interviene una amina de fórmula (III), en forma gaseosa, que presenta ventajosamente las características indicadas a continuación.

De forma preferida, en las fórmulas (I) y (III), los grupos  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que comprenden entre 1 y 16 átomos de carbono, pudiendo portar uno o varios sustituyentes. Por «sustituyente» se entiende, a título ilustrativo y sin carácter limitante, un grupo alquilo que tiene preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono, un alcoxi que tiene preferiblemente entre 1 y 4 átomos de carbono, un hidroxilo o un halógeno.

Preferentemente, los grupos  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, se eligen de entre los grupos alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo y arilalquilo, pudiendo portar dichos grupos uno o varios sustituyentes.

45 Según un primer modo de realización de la invención,  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, se eligen de entre los grupos metilo, etilo, hidroxietilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terciobutilo, n-pentilo, isoamilo, hexilo y ciclohexilo. Preferiblemente,  $R^2$  y  $R^3$  se eligen de entre los grupos metilo, etilo e hidroxietilo.

Según un segundo modo de realización de la invención,  $R^2$  y  $R^3$  forman conjuntamente un ciclo de 5 ó 6 átomos que comprende el átomo de nitrógeno al que están unidos, pudiendo ser uno de los átomos del ciclo otro heteroátomo, tal como, por ejemplo, oxígeno. Preferiblemente,  $R^2$  y  $R^3$  forman conjuntamente un ciclo que se elige de entre una morfolina, una piperidina y una piperacina.

El procedimiento de la invención implica un compuesto básico.

55 Preferiblemente, el compuesto básico es un alcóxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, elegido preferiblemente de entre metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio, terc-butilato de potasio. El compuesto básico puede elegirse igualmente de entre los carbonatos, especialmente carbonato de potasio o de sodio; o los titanatos de alquilo, como por ejemplo, el titanato de butilo. El compuesto básico puede ser igualmente una mezcla de varios de los

compuestos mencionados anteriormente. Preferiblemente, el compuesto básico es el metilato de sodio.

Según un modo preferido de realización de la invención, el compuesto básico está en disolución en un disolvente orgánico.

5

En este caso, se tratará del mismo disolvente que el descrito anteriormente para el compuesto diéster (II), preferiblemente un disolvente orgánico elegido de entre metanol, etanol, tetrahidrofurano (THF) y sus mezclas. Preferiblemente, el disolvente orgánico es el metanol.

10 Generalmente, el compuesto básico está en disolución en un disolvente orgánico a una concentración en peso en el disolvente orgánico que está comprendida ventajosamente entre el 5 y el 80 %, preferiblemente entre el 10 y el 50 % y aún más preferiblemente entre el 20 y el 30 %.

15 De acuerdo con la invención, se hace reaccionar el compuesto diéster de fórmula (II) y la amina de fórmula (III) en presencia del compuesto básico, en las proporciones definidas a continuación.

Ventajosamente, la cantidad de amina (III) en forma gaseosa introducida se corresponde con una proporción molar con respecto al compuesto diéster (II) que varía entre 1 y 1,5, preferiblemente entre 1 y 1,2 y aún más preferiblemente entre 1 y 1,1.

20

El compuesto básico se introduce preferiblemente a una concentración molar con respecto al compuesto diéster (II) comprendida entre el 0,01 y el 20%, preferiblemente entre el 3 y el 10%.

Según otra característica de la invención, la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior o igual a 30 °C.

25 Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior o igual a 50 °C. De forma ventajosa, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 °C y 130 °C, preferiblemente entre 40 °C y 90 °C y aún más preferiblemente entre 45 °C y 65 °C. Las calorías necesarias para el control de esta temperatura son aportadas bien por la propia reacción o bien por un medio externo, por ejemplo, de calefacción o de refrigeración.

30 De forma ventajosa, la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre 1 y 10 bares absolutos, preferiblemente entre 1 y 5 bares absolutos y aún más preferiblemente entre 1 y 3 bares absolutos.

De forma preferida, la reacción se lleva a cabo en condiciones anhidras, es decir, se tolera hasta un 0,2% de agua, preferiblemente hasta un 0,05 % de agua.

35

Según un modo preferido, la reacción se lleva a cabo en condiciones inertes, por ejemplo, por medio de un barrido con un gas inerte, particularmente de nitrógeno.

40 Desde un punto de vista práctico, se co-adiciona la amina de fórmula (III) en forma gaseosa y el compuesto básico sobre el compuesto diéster de fórmula (II), manteniéndose la temperatura en la zona de temperatura definida previamente.

De acuerdo con la invención, al final de la reacción se obtiene el compuesto esteramida de fórmula (I). La mezcla de reacción al final de la reacción no necesita un pesado tratamiento de purificación del compuesto esteramida. Para separarlo del compuesto diamida. Sólo pueden ser eliminados los compuestos volátiles como la amina que no hayan reaccionado, y el disolvente, especialmente evaporados, por ejemplo, mediante una destilación a presión reducida.

45 El medio puede eventualmente tratarse mediante las operaciones clásicas conocidas por el experto en la técnica, especialmente etapas de neutralización, filtración, y lavado, para eliminar las sales formadas en el transcurso de la reacción. El compuesto esteramida de fórmula (I) así obtenido presenta una gran pureza y puede ser utilizado directamente en las aplicaciones a las que está destinado, por ejemplo, como disolvente, especialmente en aplicaciones fitosanitarias.

50

El procedimiento según la invención puede ser un procedimiento continuo o discontinuo.

55 El procedimiento según la invención presenta numerosas ventajas. Es particularmente muy ventajoso ya que se lleva a cabo sobre una mezcla de compuestos diésteres que responden a las fórmulas (II.1), (II.2) y (II.3), por ejemplo, Rhodiasolv®IRIS y a una temperatura superior a 30 °C.

Para empezar, es muy selectivo para la esteramida, es decir, que la selectividad para la esteramida es superior al 90

%, incluso superior al 95 %. De forma sorprendente, se forma menos del 5 % de la diamida a pesar del exceso de amina y de una temperatura de reacción superior o igual a 30 °C. Además, el procedimiento según la invención permite controlar la cantidad de amina introducida a través de un burbujeo y la duración de la reacción. Así, no es necesario introducir la amina en exceso con respecto al diéster. La reacción es igualmente muy rápida en comparación con las reacciones a una temperatura más baja y sin exceso de amina. En efecto, el procedimiento según la invención presenta unas cinéticas de reacción elevadas, y por lo tanto unos tiempos de reacción muy cortos. Además, no se observa ninguna coloración significativa, y la mezcla de reacción al final de la reacción no necesita un pesado tratamiento de purificación del producto mayoritario, lo que simplifica en gran medida el procedimiento y aumenta su productividad.

10

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin, sin embargo, limitarla.

### Ejemplos

#### 15 **Ejemplo 1 comparativo - dimetilamina (gas) sobre una mezcla de Rhodiasolv® IRIS / metilato de sodio - T = 20 °C**

En un reactor de doble cubierta perfectamente agitado de 1 l, provisto de agitación mecánica y previamente secado, se colocan una disolución de metilato de sodio en metanol (disolución al 50 % peso:peso, 18,8 g) y 304 g de una mezcla de diésteres de ácido 2-metil-glutárico, de ácido 2-etil-succínico y de ácido adípico comercializados con la denominación Rhodiasolv® IRIS por Rhodia.

Se constata que el medio de reacción adopta un fuerte color amarillo anaranjado.

25 La temperatura del medio de reacción se estabiliza a la consigna de +20 °C y se pone a burbujear dimetilamina gaseosa durante 2 horas en la mezcla de reacción que comprende el metilato de sodio y la mezcla de diésteres (adición de 82 g de dimetilamina). La temperatura del medio de reacción se mantiene constante durante la duración del burbujeo.

30 La temperatura del medio de reacción se mantiene a +20 °C hasta que se ha consumido el 96 % de la mezcla de diésteres introducida inicialmente (duración de la terminación: 20 horas).

El ligero exceso de dimetilamina se destila a presión reducida (~ 200 mbar) a una temperatura comprendida entre 20 y 50 °C. El medio de reacción se neutraliza entonces mediante la adición de una cantidad suficiente de ácido fosfórico al 85 %. Se filtran las sales formadas. El sólido formado se lava con metanol y después los compuestos volátiles (metanol y diéster no reaccionado) se destilan a vacío.

El producto se analiza entonces mediante cromatografía en fase gaseosa.

40 La siguiente tabla 1 recoge las condiciones y los resultados de este ejemplo 1 comparativo.

#### **Ejemplo 2 comparativo - dimetilamina (gas) sobre una mezcla de Rhodiasolv® IRIS / metilato de sodio - T = 50 °C**

45

En un reactor de doble cubierta perfectamente agitado de 1 l, provisto de agitación mecánica y previamente secado, se colocan una disolución de metilato de sodio en metanol (disolución al 50 % peso:peso, 18,8 g) y 304 g de una mezcla de diésteres de ácido 2-metil-glutárico, de ácido 2-etil-succínico y de ácido adípico comercializados con la denominación Rhodiasolv® IRIS por Rhodia.

50

Se constata que el medio de reacción adopta un fuerte color amarillo anaranjado.

La temperatura del medio de reacción se estabiliza a la consigna de + 50 °C y se pone a burbujear dimetilamina gaseosa durante 2 horas en la mezcla de reacción que comprende el metilato de sodio y la mezcla de diésteres (adición de 82 g de dimetilamina). La temperatura del medio de reacción se mantiene constante durante la duración del burbujeo.

La temperatura del medio de reacción se mantiene a +50 °C hasta que se ha consumido el 96 % de la mezcla de diésteres introducida inicialmente (duración de la terminación: 2 horas).

El ligero exceso de dimetilamina se destila a presión reducida (~ 200 mbar) a una temperatura comprendida entre 20 y 50 °C. El medio de reacción se neutraliza entonces mediante la adición de una cantidad suficiente de ácido fosfórico al 85 %. Se filtran las sales formadas. El sólido formado se lava con metanol y después los compuestos volátiles (metanol y diéster no reaccionado) se destilan a vacío

El producto se analiza entonces mediante cromatografía en fase gaseosa.

La siguiente tabla 1 recoge las condiciones y los resultados de este ejemplo 2 comparativo.

### **Ejemplo 3 - dimetilamina (gas) y metilato de sodio en co-adición sobre Rhodiasolv® IRIS**

En un reactor de doble cubierta perfectamente agitado de 1 l, provisto de agitación mecánica y previamente secado, se colocan 304 g de una mezcla de diésteres de ácido 2-metil-glutárico, de ácido 2-etil-succínico y de ácido adípico comercializados con la denominación Rhodiasolv® IRIS por Rhodia.

No se constata que el medio de reacción adopte una coloración significativa.

La temperatura del medio de reacción se estabiliza a la consigna de + 50 °C y se co-adiciona dimetilamina gaseosa (burbujeo en el diéster - adición de 82 g de dimetilamina) y una disolución de metilato de sodio en metanol (vertida - disolución al 50 % peso:peso, 18,8 g).

La duración de la co-adición es de 2 horas. La temperatura del medio de reacción se mantiene constante durante la duración de la co-adición.

La temperatura del medio de reacción se mantiene a +50 °C hasta que se ha consumido el 96 % de la mezcla de diésteres introducida inicialmente (duración de la terminación: 2 horas).

El ligero exceso de dimetilamina se destila a presión reducida (~ 200 mbar) a una temperatura comprendida entre 20 y 50 °C. El medio de reacción se neutraliza entonces mediante la adición de una cantidad suficiente de ácido fosfórico al 85 %. Se filtran las sales formadas. El sólido formado se lava con metanol y después los compuestos volátiles (metanol y diéster no reaccionado) se destilan a vacío

El producto se analiza entonces mediante cromatografía en fase gaseosa.

La siguiente tabla 1 recoge las condiciones y los resultados de los diferentes ejemplos 1C, 2C y 3.

Tabla 1

Ensayo	T (°C)	Duración (h) <sup>(a)</sup>	Esteramida (%) <sup>(b)</sup>	Diamida (%) <sup>(b)</sup>	Di / EA (%) <sup>(c)</sup>	Coloración del medio de reacción en bruto
1C	20	20	95	3	3,1	Amarillo anaranjado
2C	50	2	96,3	3,7	3,8	Amarillo anaranjado
3	50	2	96,5	2,9	3,0	Sin coloración
(a) Duración necesaria para llevar a cabo la reacción						
(b) Composición en especie citada al final del tratamiento						
(c) Di / EA = proporción entre las concentraciones finales de diamida / esteramida						

A partir de los ejemplos anteriores se aprecia que, de forma sorprendente, el procedimiento según la invención (ejemplo 3) es muy selectivo para la esteramida (96,5 %) y se forma menos del 3 % de la diamida. Además, la reacción según la invención es muy rápida (2 h) y que el producto obtenido no está coloreado, lo que permite su utilización directa sin una etapa complementaria de purificación, al contrario que los procedimientos de los ejemplos comparativos.

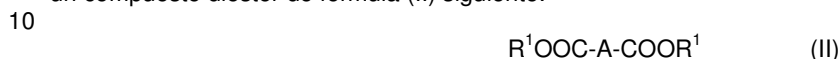
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto esteramida de fórmula (I) siguiente:



que comprende una etapa de reacción entre:

un compuesto diéster de fórmula (II) siguiente:



y una amina de fórmula (III) siguiente:



en presencia de un compuesto básico,

fórmulas en las que:

- 20
- A es un enlace covalente o un grupo alquileo divalente lineal o ramificado que comprende un número de átomos de carbono entre 1 y 12,
  - $R^1$  es un grupo hidrocarbonado eventualmente sustituido que comprende entre 1 y 36 átomos de carbono,
  - $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, son grupos elegidos de entre el átomo de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados,
- 25 eventualmente sustituidos, que comprenden entre 1 y 36 átomos de carbono,
- pudiendo formar  $R^2$  y  $R^3$  conjuntamente un ciclo que comprende el átomo de nitrógeno al que están unidos, estando dicho ciclo dado el caso sustituido y/o comprendiendo un heteroátomo complementario, y
  - no siendo  $R^2$  y  $R^3$  simultáneamente átomos de hidrógeno,

30 **caracterizado por el hecho de que**

- se co-adiciona la amina de fórmula (III) en forma gaseosa y el compuesto básico sobre el compuesto diéster de fórmula (II),
- y que la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior o igual a 30 °C.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que A es un grupo alquileo divalente ramificado que comprende un número de átomos de carbono entre 2 y 12, preferiblemente entre 3 y 6 átomos de carbono.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que los grupos  $R^1$ , idénticos o diferentes, son

40 grupos hidrocarbonados que comprenden entre 1 y 16 átomos de carbono, pudiendo portar uno o varios sustituyentes.

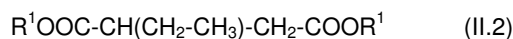
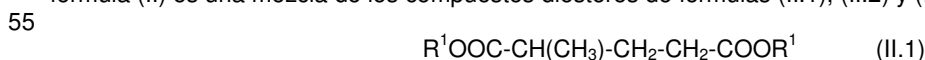
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los grupos  $R^1$ , idénticos o diferentes,

45 se eligen de entre los grupos alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo y arilalquilo, pudiendo portar dichos grupos uno o varios sustituyentes.

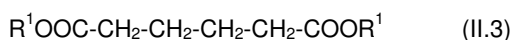
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que  $R^1$  se elige de entre los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, tertibutilo, sec-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, 2-etilbutilo, 3-metilpentilo, n-heptilo,

50 isoheptilo, sec-heptilo, 3-metilhexilo, 4-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 3-etilpentilo, n-octilo, isooctilo, 3-metilheptilo, n-nonilo, n-decilo, undecilo, n-dodecilo, tridecilo, tetradecilo y pentadecilo.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto diéster de fórmula (II) es una mezcla de los compuestos diésteres de fórmulas (II.1), (II.2) y (II.3) siguientes:







con  $R^1$  tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

- 5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la mezcla de compuestos diésteres de fórmulas (11.1), (11.2) y (11.3) presenta la siguiente composición:
  - del 75 al 95 % en peso del compuesto de fórmula (II.1), preferiblemente del 85 al 95 % en peso,
  - del 3 al 23 % en peso del compuesto de fórmula (11.2), preferiblemente del 4 al 14 % en peso,
  - 10 - del 0,1 al 10 % en peso del compuesto de fórmula (11.3), preferiblemente del 0,1 al 3 % en peso.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en el que los grupos  $R^1$  son grupos metilo.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los grupos  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, se eligen  
15 de entre los grupos alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo y arilalquilo, pudiendo portar dichos grupos uno o varios sustituyentes.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que  $R^2$  y  $R^3$ , idénticos o diferentes, se eligen de entre  
20 los grupos metilo, etilo, hidroxietilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terciobutilo, n-pentilo, isoamilo, hexilo y ciclohexilo.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que  $R^2$  y  $R^3$  forman conjuntamente un ciclo de 5 ó 6 átomos que comprenden el átomo de nitrógeno al que están unidos, pudiendo ser uno de los átomos del ciclo otro heteroátomo, tal como, por ejemplo, oxígeno.  
25
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que  $R^2$  y  $R^3$  forman conjuntamente un ciclo elegido de entre una morfolina, una piperidina y una piperacina.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el compuesto básico es un alcóxido  
30 de un metal alcalino o alcalinotérreo, elegido preferiblemente de entre metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio, terc-butilato de potasio; carbonato de potasio o de sodio, titanatos de alquilo y sus mezclas.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el compuesto básico está en  
35 disolución en un disolvente orgánico.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el disolvente orgánico se elige de entre alcoholes y éteres, preferiblemente de entre metanol, etanol, tetrahidrofurano (THF) y sus mezclas.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la cantidad de amina (III) en forma  
40 gaseosa introducida se corresponde con una proporción molar con respecto al compuesto diéster (II) que varía entre 1 y 1,5, preferiblemente entre 1 y 1,2 y aún más preferiblemente entre 1 y 1,1.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el compuesto básico se introduce a una concentración molar con respecto al compuesto diéster comprendida entre el 0,01 y el 20 %, preferiblemente  
45 entre el 3 y el 10 %.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la reacción lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 30 °C y 130 °C, preferiblemente entre 40 °C y 90 °C y aún más preferiblemente entre 45 °C y 65 °C.