

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA 151907

descriptiva sobre "Procedimiento para la obtención de ácidos
canfóricos".

POR

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

DE

Frankfurt a/Main.

Alemania.

PATENTE DE INVENCION

Hoe n^o 7474/a

15 1907



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de ácidos canfóricos"

Solicitantes: I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, domiciliados en Frankfurt a/Main, Alemania.

5. Es un hecho conocido que los ácidos canfóricos pueden obtenerse por la oxidación del alcanfor con ácido nítrico. Pero los rendimientos conseguidos con los métodos conocidos son tan malos que hasta ahora no era posible fabricar dicho ácido en escala industrial.

10. Ahora bien, se ha descubierto que los ácidos canfóricos pueden fabricarse en cualquier extensión industrial oxidando el alcanfor a presión ordinaria o aumentada con ácido nítrico en presencia de mercurio o de sus sales. En lugar del alcanfor que puede ser usado en forma racémica u ópticamente activa, se pueden emplear con el mismo resultado los alcoholes correspondientes, o sea el borneol o el isoborneol o sus mezclas y además el cloruro bornílico como también mezclas del alcanfor con dichos compuestos.

15. Además se ha descubierto que la presencia de



hierro en el ácido nítrico conteniendo mercurio, favorece la reacción en el sentido de aumentar aún el rendimiento.

20. El ácido nítrico se usa con la mayor ventaja en una concentración de unos 45 a unos 60%, pudiéndose procurar que dicha concentración se mantenga constante durante toda la operación. Una disminución hasta unos 40% sin embargo no tiene consecuencias desfavorables. El mercurio puede emplearse como metal o en forma de una sal soluble en las condiciones de la reacción, por ejemplo como nitrato, cloruro, carbonato o sulfato. Para conseguir rendimientos casi cuantitativos en ácidos canfóricos es necesario emplear cuando menos unos 25
25. grs. de mercurio (metálico o en forma de sal) por litro de ácido nítrico. Pero para conseguir rendimientos casi cuantitativos no se necesitan concentraciones que superan al valor
30. de 100 grs. de mercurio por litro de ácido nítrico. La concentración de mercurio más apropiada es de 30-40 grs. por litro de ácido nítrico. El hierro puede introducirse en la reacción como metal o en forma de sal, por ejemplo, en forma de nitrato, cloruro, carbonato o sulfato. Bastan ya cantidades de menos
35. de 15 grs. de hierro por 1 litro de ácido nítrico para aumentar el rendimiento hasta en un 5% aproximadamente por encima de aquel que hubiera sido conseguido en ausencia de hierro con el ácido nítrico conteniendo mercurio. Preferentemente no se emplea menos de 1 gr. de hierro por 1
40. litro de ácido nítrico, siendo natural que el hierro puede ser usado también en forma de sal.

- La reacción puede ejecutarse a temperaturas inferiores a 100° C., por ejemplo a 70-80° C. Para aumentar la velocidad de la reacción se puede trabajar también a temperaturas superiores a 100° C., por ejemplo a 110° C. y también a 125° C. Durante la reacción hay que agitar bien. Empleando temperaturas de 70-80° C. la oxidación está terminada en a lo sumo 60 horas, mientras la oxidación a 110° C. exige solamente unas 10 horas. Después de enfriada la mezcla de
50. reacción, los ácidos canfóricos se aíslan por filtración al



vacio o centrifugación, se lavan y se secan preferentemente a presión reducida, correspondiendo ya su punto de fusión al de la substancia pura sin necesidad de procesos ulteriores de purificación.

55. Comparado con los ya conocidos este nuevo procedimiento no solo representa un aumento extraordinario del rendimiento hasta cerca del límite de la posibilidad teórica, sino trae tambien la ventaja técnica esencial del ahorro considerable en volumen de recipientes, lo que es de gran importancia precisamente para los trabajos con ácido nítrico fuerte y caliente por causa de los gastos para los materiales de los recipientes. Así es que segun el nuevo procedimiento, trabajando con temperaturas bajo 100° C. se puede fabricar 1 parte en peso de ácido canfórico con el empleo de solamente 6 partes en peso de un ácido nítrico al 50% aproximadamente, mientras que, por ejemplo, en los procesos más antiguos se necesitaba en la misma unidad de tiempo para la obtención de 1 parte en peso de ácido canfórico unas 25 partes en peso de ácido nítrico al 50%.

- 60.
- 65.
70. Después de aislados los ácidos canfóricos, la lejía madre vuelve en el proceso después de llevada eventualmente a su concentración anterior. Las pérdidas del catalizador son muy pequeñas, máxime si las aguas del lavado se evaporan al vacio y el residuo de la evaporación se añade a la lejía madre principal.

75.

Ejemplos:

80. 1) 60 grs. de mercurio y 10 grs. de hierro se disuelven en 1700 cm³ de ácido nítrico ($d = 1,35$) incorporando después 305 grs. de alcanfor racémico. Se calienta durante 24 horas a 75° C. y después durante 36 horas a 80° C., agitando. Una vez enfriados, los ácidos canfóricos precipitados se centrifugan y se lavan con agua. Evaporando el agua de lavado al vacio, se pueden separar los ácidos canfóricos disueltos. Dichos ácidos se secan al vacio. Son substancias puramente blancas que se funden a 202° C.
85. El rendimiento es de 92% de la cantidad teórica. Trabajando

15 1907



- 4 -

en ausencia de hierro, pero por lo demás en las mismas condiciones de trabajo, el rendimiento en ácidos canfóricos es de 87-88% de la cantidad calculada. Usando en vez del alcanfor

90. 308 grs. de la mezcla de isoborneol y borneol que en la industria es fácilmente obtenible del aguarrás, se obtienen los ácidos canfóricos con un rendimiento igual.

Reemplazando el alcanfor racémico por 304 grs. de alcanfor destrógiro, resulta con rendimiento igual el ácido d-canfórico que funde a 186-187° C.

2).- El aparato empleado para la oxidación se compone de un matraz de 5 litros de cabida con pieza superpuesta segun Claisen y dos refrigeradores de bolas alimentados con agua, con las uniones esmeriladas. Se calienta en el baño de aceite, agitando bien.

Se prepara una solución oxidante, disolviendo en 2 litros de ácido nítrico al 55% 80 grs, de mercurio y 5 grs. de polvo de hierro. Entonces se añaden 304 grs. de alcanfor manteniendo la mezcla a 100° C. durante 5 horas, agitando bien y refrigerando con reflujo, luego se alza a 110° C., a cuya temperatura se sigue agitando durante 5 horas. Después de este lapso de tiempo la oxidación está terminada. Se refrigera, primeramente con agua, separándose

la mayor cantidad de los ácidos canfóricos, luego con hierro y finalmente con una mezcla refrigerante de hielo, de manera, que la separación completa de los ácidos está determinada dentro de unas 7-9 horas contadas desde el momento de dejar la mezcla al reposo. Después, los ácidos canfóricos precipitados se centrifugan, se lavan y se secan, durante varias horas a 70° C. al vacío.

El agua de lavado se concentra hasta alcanzar un peso específico de 1,35 aproximadamente, reuniéndola con la lejía madre principal para evitar pérdidas del catalizador. Se completa el volumen a 2 litros con ácido nítrico al 98-100%. Para el ensayo siguiente el peso específico de la solución reactiva a la temperatura de 15° C. tiene que ser de 1,355 y hay que emplear en 2 litros la cantidad del catalizador antes

15 1907

- 5 -



125. indicada. Se vuelve a añadir 304 grs. de alcanfor, oxidando la carga nueva de la manera indicada. Hay que suplementar pérdidas eventuales del catalizador antes de empezar el nuevo ensayo.

Segun este método de trabajar el rendimiento sube a 77-79% de la cantidad teóricamente calculada.

N O T A

130. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 12 de Marzo de 1940, bajo el número J 66 675 IV o/120 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España:

135. "Procedimiento para la obtención de ácidos canfóricos"; caracterizándose por lo siguiente:

140.

145. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ácidos canfóricos por oxidación de alcanfor, borneol, isoborneol o sus mezclas por medio de ácido nítrico caracterizado porque se trabaja en presencia de mercurio o de sus sales y eventualmente en presencia de hierro.

150. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el empleo de un ácido nítrico a 45 hasta 60%, aproximadamente, conteniendo por cada litro unos 25-40 grs. de mercurio en forma metálica o en forma de una sal.

155. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizado porque se emplea por cada litro de ácido nítrico 1-15 grs. de hierro aproximadamente.

"Procedimiento para la obtención de ácidos canfóricos"; según queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de cinco hojas escritas por una sola cara.

15 1907

Madrid, 20 de febrero de 1941.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.
Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO