

15 4129

154 9



MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención por 20 años,

a nombre de

Deutsche Gold - und Sil-  
ber - Scheideanstalt vor-  
mals Roesler, residente en  
Frankfurt am Main (Alemania),

por

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS  
CARBOXILICOS DE LA SERIE N-HETEROCICLICA".

=====

El presente invento se refiere a un nuevo método muy ventajoso para la obtención de ácidos carboxílicos de la serie N-heterocíclica. Como materiales de partida para esto se emplean las más diversas combinaciones alquílicas de la serie de las combinaciones N-heterocíclicas por ejemplo las picolinas, lutidina, quinaldinas, piridinas etilsustituídas, para-netil-acridina, las correspondientes combinaciones de la serie del pirrol é indol, etcétera.

Para llevar a la práctica el procedimiento se tratan las indicadas sustancias preferentemente en forma de sus sales, por ejemplo, los sulfatos, acetatos y especialmente los clorhidratos o el bromhidrato, con halógenos libres, por ejemplo cloro o brome, sus combinaciones oxigenadas, por ejemplo ácido hipocloroso, hipoclorito, preferentemente a temperaturas elevadas. La reacción puede verificarse tanto en estado de vapor como también con especial ventaja en la fase líquida. Además, la reacción puede activarse por catalizadores de la oxidación o cloración, por ejemplo ferricloruro, fosfocloruro, cloruro de tiomilo o similares, o mediante rayos ac-



tivadores de los halógenos, por ejemplo, luz ultravioleta.

20 Como temperaturas de trabajo convienen las temperaturas de 50 y más, preferentemente de unos 80° a 150°.

Como además se ha descubierto, conviene cuidar de que los ácidos halogenhídricos libres formados en la reacción se mantengan cuando más en poco exceso. Para este objeto pueden agregarse de tiempo en tiempo halógenos libres y en los espacios intermedios  
25 eliminar, por ejemplo mediante caldeo, los correspondientes halogenhídricos o neutralizarlos por medios tales como los hidróxidos, carbonatos y similares.

Puede también procederse poniendo al principio de la reacción una cantidad suficiente de sustancias que neutralicen los halogenhídricos libres, pero que no presenten reacción alcalina o sólo  
30 tan pequeña que dado el caso no produzcan resinificaciones inconvenientes de los materiales de partida, por ejemplo bicarbonato sódico, carbonato cálcico o carbonato de magnesio.

El presente procedimiento puede realizarse tanto de modo periódico como continuo. Así, por ejemplo, para realizar continuamente el procedimiento en una torre de reacción llena preferentemente con trozos de mármol o magnesita, se tratan los materiales de partida, con halógenos gasiformes en corriente de igual o contraria dirección. El ácido carbónico entonces desarrollado se  
35 evacua del aparato después de previo lavado, mientras que en la parte inferior de la columna se obtiene continuamente el ácido carboxílico.N-heterocíclico perseguido.

Según el invento se pueden así preparar, por ejemplo, el ácido nicotínico o sus isómeros, el ácido quinoléinico, el parasorbidina-carboxílico, el indol-carboxílico y otros similares. Los indicados ácidos pueden en general emplearse para realizar síntesis  
45 orgánicas y muy especialmente para el campo de los medios destinados a combatir los insectos y plantas perjudiciales para la síntesis de medicamentos y de colorantes.



50

Ejemplo.

154199

99 g de picolina se tratan con 100 g de ácido clorhídrico concentrado (esta cantidad de ácido clorhídrico corresponde a la formación del cloruro de picolina) y a una temperatura de 120-125°, dado el caso con radiación por la lámpara ultravioleta, se introduce cloro. Después de cinco horas no se pudo comprobar más fijación de cloro. El producto de la reacción se enfrió, pudiéndose ya observar un enturbiamiento de los cristales separados del cloruro del ácido nicotínico. Durante la noche se puso el producto en agua de hielo y al próximo día se filtró.

55

En el filtrado se precipitó mediante ácido picrico la picolina no gastada. La separación de esta picolina puede también realizarse de otro modo por destilación o extracción.

60

En otro ensayo se comprobó que la cloración u oxidación en ácido nicotínico se realiza ventajosamente en disolución ácida.

65

Empleando una disolución acuosa alcalina de la picolina se presenta un espesamiento continuo del producto de reacción resinificándose fuertemente.

La transformación puede aumentarse considerablemente cuando el ácido clorhídrico formado durante la reacción se neutraliza agregando otras porciones de picolina o por ejemplo de carbonato de calcio.

70

En otro ensayo se emplearon 31 g de picolina y 33 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado. Se introdujo cloro durante ocho horas y además se agregaron todavía 72 g de picolina (para fijar el ácido clorhídrico originado en la oxidación). Así se obtuvo una transformación de 20 %. Como la picolina no consumida puede llevarse de nuevo a la reacción y los productos secundarios no se originan en cantidad apreciable, el rendimiento es prácticamente cuantitativo. 20,8 g de cloruro de ácido nicotínico con punto de fusión de 259° dieron una transformación de 39,2% de la cantidad teórica, o sea nuevamente un rendimiento cuantitativo.

75

80



154129

Es conocido ya el método de obtener ácido nicotínico de la picolina por oxidación con permanganato potásico. Pero aquí el producto obtenido se debe someter a una separación complicada de los óxidos inferiores del manganeso y además a una purificación especial.

Por el contrario, según el invento, se logra sin más obtener un producto químicamente puro, por ejemplo, un cloruro de ácido nicotínico con punto de fusión de 259° y además con rendimientos considerablemente superiores a lo que es posible por el método más antiguo.

Para la comparación se realizó la transformación de la picolina en ácido nicotínico del modo conocido mediante permanganato potásico. Para este objeto se disolvió clorhidrato de picolina en agua, se acidificó la disolución con ácido clorhídrico y se trató con un exceso de permanganato potásico en disolución acuosa. La mezcla se hirvió con reflujo e inmediatamente se separó del superóxido de manganeso precipitado. Para obtener el producto de reacción separado en forma muy impura, el ácido nicotínico formado se precipitó por un exceso de disolución de acetato de cobre y la sal cúprica obtenida se descompuso mediante ácido sulfúrico. Así se obtuvo como máximo un rendimiento de 11%.

:-:-:-:-:-: N O T A :-:-:-:-:-: :-:-:-:-:-: :-:-:-:-:-:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

105 1.- Un procedimiento para la obtención de ácidos carboxílicos de la serie N-heterocíclica, caracterizado por que combinaciones alifáticas de la serie N-heterocíclica se oxida mediante combinaciones libres de halogenhídricos o mediante halógenos libres.

110 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que los materiales de partida se oxidan en la fase líquida, por ejemplo en fase acuosa, con halógenos libres, con la precaución de que los ácidos halogenhídricos libres enten-

= 5 =

15 4 29



ces originados se conserven cuando más en un pequeño exceso.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS CARBOXILICOS DE LA SERIE N-HETEROCICLICA", como queda descrito en la presente Memoria, y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 19 de Agosto de 1941.

JOSE SANCHO  
P.A.