



156836

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

para "Un procedimiento para la obtención de ácido dextro-tartárico"-----

a favor de D. Raimundo JULIÁ ROBERGES, de nacionalidad y residencia españolas.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la patente de introducción de referencia es relativo a la obtención de ácido dextro-tartárico, y tiene por objeto proporcionar un procedimiento mejorado y económico para tal objeto.

5 Muchos ensayos han sido practicados para la preparación de ácido dextro-tartárico por la oxidación de materias hidrocarbonosas. Todos los procedimientos publicados producen una mezcla de isómeros y derivados, de los que la separación del ácido dextro-tartárico resulta
10 industrialmente impracticable.

15 Ellis describe en la patente norteamericana número 789.269 (1905) la oxidación anódica de "materias sacáricas" (mencionando azúcar de uva por ejemplo) para producir una mezcla de ácidos orgánicos, comprendido el ácido tartárico. La diamalt A. G., de Munich, empezando en 1918, patentó procedimientos para la preparación de ácido tartárico, del ácido sacárico o de glucosa oxidados por una corriente eléctrica o por peróxidos en presencia de catalizadores orgánicos. Odell, en la pa-



- 2 - 156836

5 tante norteamericana n° 1.425.605 (1922) publica la oxidación por ácido nítrico de "un hidrocarburo o sacarido" en presencia de "catalizadores metalíferos" para conseguir "una solución que contenga ácido oxálico, ácido tartárico, ácido sacárico y quizá otros ácidos orgánicos".

10 Milas y Terry (J. Am. Chem. Soc. 47; 1412-8, 1925) describen la oxidación de ácido fumárico a ácido tartárico racémico mediante el clorato de potasio en presencia de un catalizador compuesto de óxido de osmium. Zemplen (Patente norteamericana n° 1.605.419), Henzlerling (patente norteamericana n° 1.834.057) y Stokes (patente norteamericana n° 1.870.472) describen otros procedimientos para la oxidación del ácido fumárico, almidón, etc. a ácido racémico. Según hemos podido averiguar ninguno de estos
15 procedimientos ha sido de utilidad industrial, principalmente por dificultades en la separación de los productos isoméricos, y por la falta de un mercado para isómeros de ácido dextro-tartárico.

20 Se desprende, de una consideración del trabajo experimental de Barch (J.A.C.S. 55, 3653, 1933) que en la oxidación del dextro-gluconato cálcico por ácido nítrico, en presencia de vanadato sódico, los primeros productos formados son el ácido dextro-tartárico y el ácido oxálico. Al prolongarse la oxidación aparece entre los productos el ácido trihidroxiglutarico, transformándose a
25 su vez por oxidación en ácido racémico. Por consiguiente el producto de Barch es siempre fuertemente contaminado con ácido oxálico, y el ácido racémico difícil de eliminar aparece mucho antes de que el rendimiento haya alcanzado proporciones industriales.
30

35 Sin embargo ha sido observado ahora que debido a la estructura favorable del ácido 5-ceto-dextro-gluconico es posible, por una selección del reactivo oxidante, preparar del ácido 5-ceto-dextro-gluconico o de sus sales el ácido dextro-tartárico substancialmente exento de isómeros y sin derivados que carezcan de valor o que sea difícil eliminar. La sal cálcica del ácido 5-ceto-dextro-gluconico se obtiene por métodos biológicos, véase Bouteux (Compt. rend. 127; 1224), Bernhauer (Biochemische
40 Zeitschrift 280; 367-72) y Kluyver (Rev. trav. chim. Pays-Bas, 57; 609-15); además por oxidación química según Killiani (Berichte 55B; 75-101) y Hart (J. Biol. Chem. 123; 111).

45 La formación del ácido dextro-tartárico substancialmente exento de isómeros puede tener lugar en un ambiente ácido o alcalino (esto es, a cualquier concentración de pH entre 0.1 y 14) usando cualquiera de los reactivos oxidantes siguientes: hipobromitos solubles, dióxido de selenio, óxidos mercurico y cúprico, acetatos
50 mercurico y cúprico, usados solos, y cloratos solubles



- 3 - 156836

5 y gases que contengan oxígeno, usados solos o en presencia de catalizadores, como queda aclarado a continuación. La temperatura no es crítica, pero como que el ácido 5-ceto se descompone a temperaturas superiores a 80° C. es preferible trabajar a temperaturas moderadas. En cuanto a clo-

10 ratos solubles, los compuestos que pueden emplearse como catalizadores son los óxidos de vanadio y las sales solubles de bases de estos óxidos. Los catalizadores preferidos, por lo que se refiere a gases que contengan oxígeno, son los óxidos de manganeso, si bien los óxidos de cobalto, vanadio y titanio dan también buenos resultados, mientras que se ha hallado que los óxidos de molibdeno, cromo, hierro, cerio, níquel, uranio y tungsteno catalizan la

15 reacción, pero estos óxidos no son tan eficaces en este sentido como lo son los óxidos de manganeso. También pueden ser empleadas las sales solubles de bases con cualquiera de los óxidos ácidos de los elementos antes citados.

20 En los siguientes ejemplos se ha preparado una solución de ácido 5-ceto-glucónico libre por tratamiento de una suspensión acuosa de la sal cálcica con un exceso de ácido sulfúrico suficiente para descomponerla completamente. La solución ácida resultante puede usarse directamente o el exceso de ácido sulfúrico puede ser neutralizado con carbonato de bario.

25

E J E M P L O 1

30 Se neutraliza una solución acuosa de 19,4 gramos de ácido 5-ceto-d-glucónico con carbonato de potasio. Esta solución se mezcla con una solución de hipobromito de potasio preparado de la siguiente manera: se disuelven 50 gramos de hidróxido de potasio en 200 cc. de agua, luego se le añaden 500 gramos de hielo y finalmente 32 gramos de bromo. La mezcla de la sal ceto-ácido e hipobromito se deja reposar hasta que desaparezca el color, lo que requiere aproximadamente una hora. Luego se acidifica con

35 ácido alcohólico hasta obtener ligera acidez en el papel de Congo rojo. Al reposar cristaliza el dextro-bitartrato potásico. Se recoge en un filtro y se seca. La sal es cremor tártaro puro, idéntico al producto natural obtenido de la uva, y posee la misma rotación óptica y dosificación.

40

El ácido dextro-tartárico se prepara de esta sal en la forma conocida.

45 En el ejemplo citado puede el hipobromito ser preparado por la oxidación anódica de una solución bromuro-alcalina, o la oxidación puede hacerse directamente por oxidación anódica en presencia de bromuro y con un exceso de álcali.

EJEMPLO 2

156836

Una solución de ácido-5-ceto-d-gluconico que contenga 100 gramos del ácido libre se completa hasta un volumen de 500 cc. se le añade 1 gramo de vanadato de amonio y 61 gramos de clorato de potasio. Se mantiene la solución a la temperatura del ambiente por espacio de 24 horas; luego se neutraliza con carbonato potásico y se ajusta a un pH de 3,5. Se precipita bitartrato de potasio crudo mezclado con algo de bioxalato potásico. Se separa por filtración y se purifica por cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo por la recristalización fraccional del agua.

EJEMPLO 3

Se prepara 5-ceto-gluconato potásico tratando 90 gramos de carbonato potásico en 2,5 litros de una solución doble normal de hidróxido potásico con 334 gramos de 5-ceto-d-gluconato trihidrato cálcico. A una temperatura de 40° C. se pasa una corriente de oxígeno finamente dispersado a través de la mezcla. La reacción queda terminada cuando la prueba hecha con solución de Fehling es negativa. Esto requiere unas cuatro horas.

Se separa el carbonato cálcico por filtración, y el filtrado se ajusta a una concentración pH de 3,5 con ácido acético. Un bitartrato potásico crudo mezclado con algo de bioxalato potásico se precipita de la reacción, y es eliminado por filtración. Este puede ser purificado por cualquiera de los métodos conocidos, por ejemplo por la recristalización fraccional del agua.

EJEMPLO 4

Este procedimiento es el mismo que el del ejemplo 3, excepto la adición de 10 gramos de pentóxido de vanadio como catalizador, y que la temperatura es mantenida entre 60° y 70° C. durante la oxidación que precisará unas 4 horas. La contaminación con oxalato es aún menor que en el ejemplo 3.

EJEMPLO 5

Una solución acuosa que contiene 300 gramos de ácido 5-ceto-d-gluconico se diluye hasta el volumen de dos litros. Se le añaden 10 grs. de pentóxido de vanadio como catalizador y se pasa oxígeno finamente dispersado a través de la solución a una temperatura de 50° C. La reacción está casi terminada después de unas 8 horas. El ácido tartárico se recupera en la forma de bitartrato potásico, como en los anteriores ejemplos.

EJEMPLO 6

Se trata una solución acuosa de 208 gramos de áci-



155836

5 do 5-ceto-d-glucónico con cuatro pasos moleculares de
ácido nítrico, añadiendo 10 gramos de dióxido de manga-
noso como catalizador. Se diluye la mezcla con agua
hasta dos litros y se pasa oxígeno finamente dispersado
a través de la solución por un periodo de 7 horas, man-
10 teniendo la temperatura a 70° C. Se ajusta la solución
a pH 3,5 con carbonato potásico para precipitar bitar-
trato potásico, que en este caso está materialmente exen-
to de oxalatos. En las condiciones de este ensayo dan
15 los óxidos de cobalto, vanadio y titanio rendimientos
elevados por igual, mientras que todos los óxidos de mo-
libdato, cromo, hierro, cerio, níquel, uranio y tungste-
no catalizan la reacción, pero no obran de un modo tan
eficaz como el dióxido de manganeso. La presencia del
ácido nítrico es tan solo para ajustar la concentración
de pH. En las condiciones citadas no contribuye en gran
manera a la oxidación.

NOTA

Por la patente de introducción a que se refiere
la presente memoria descriptiva se REIVINDICA:

20 1.- La explotación exclusiva de un procedimiento
para la obtención de ácido dextro-tartárico, que compren-
de la oxidación del ácido 5-ceto-d-glucónico o sus sales
por mediación de un reactivo oxidante seleccionado del
25 grupo compuesto de hipobromitos solubles, dióxido de se-
lenio, óxidos de mercurio y cobre, acetatos de mercurio
y cobre solos y gases que contengan oxígeno y cloratos
solubles solos o en presencia de un catalizador.

30 2.- La explotación exclusiva de un procedimien-
to para la obtención de ácido dextro-tartárico por la
oxidación de ácido 5-ceto-d-glucónico o sus sales me-
diante una corriente de gas que contenga oxígeno fina-
mente dispersado o un clorato soluble en presencia de
un catalizador seleccionado del grupo compuesto de óxi-
35 dos de vanadio, cobalto, manganeso, titanio, molibdeno,
cromo, hierro, cerio, níquel, uranio y tungsteno a con-
centraciones de pH fluctuando entre 0,1 y 14.

40 3.- La explotación exclusiva de un procedimiento
según la reivindicación 1, en el cual la oxidación del
ácido 5-ceto-d-glucónico o de sus sales por la acción
de un gas que contenga oxígeno se efectúa a concentra-
ciones de pH fluctuando entre 0,1 y 14.

45 4.- La explotación exclusiva de un procedimiento
según una de las reivindicaciones anteriores, caracteri-
zado por el hecho de que el ácido es obtenido en forma
de bitartrato potásico.



156888

5.- La explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

5 "Un procedimiento para la obtención de ácido dextro-tartárico".

Consta la presente memoria de seis hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 28 de Marzo de 1942.

P. p. de D. Raimundo JULIÁ ROBERGES,