

204872



CERTIFICADO

DE

ADICIÓN 204872

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL, N° 202.872"  
por "Procedimiento para la transformación, por oxidación, de  
p-xilol en derivados de ácido tereftálico", a favor de la  
firma alemana, IMHAUSEN & Co.GMBH, de Witten/Ruhr (Alemania),  
Münzstrasse, 92 a.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Constituye el objeto de la patente principal, un pro  
cedimiento para la preparación de derivados del ácido tereftálico, en el cual se oxida p-xilol con oxígeno elemental, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada, eventualmente bajo presión, con ventaja en presencia de catalizadores, se esterifica la mezcla ácida formada, conteniendo cantidades esenciales de ácido toluílico, eventualmente después de separación de xilol invariado, convenientemente con metanol, siendo el éster ulteriormente oxidado con oxígeno, o gases conteniendo oxígeno.

Ahora bien, al investigar este procedimiento más detenidamente, se ha llegado al entendimiento que la idea, en la cual se funda el mismo, resulta apta para ser generalizada, pues se ha mostrado que también en la oxidación de otros alquilaromatos que p-xilol, la velocidad, con la cual transcu

204872



re la oxidación en los correspondientes ácidos policarboxílicos aromáticos, no es uniforme de modo alguno, que más bien se van presentando, asimismo, con la oxidación de otros alquilaromatos productos intermedios de oxidación que -de modo similar como el ácido toluílico en el caso del p-xilol se prestan de una manera esencialmente más difícil para la oxidación ulterior que el material de partida, u otros productos intermedios, de modo que la conversión por oxidación en los ácidos policarboxílicos sufre un intenso retraso.

5.

10.

Ahora bien, como con la oxidación del p-xilol, conforme a la patente principal, puede ser aumentada intensamente la velocidad con la transformación por oxidación de otros alquilaromatos en los ácidos policarboxílicos respectivos, si los productos intermedios -relativamente difícilmente oxidables en comparación con el material de partida o con otros productos intermedios- que se van presentando, son transpuestos en derivados funcionales más fácilmente oxidables y si éstos son ulteriormente oxidados.

15.

20.

La índole de los derivados funcionales, en la cual se deben transponer los productos intermedios de oxidación, relativamente difícilmente oxidables para su oxidación ulterior, depende de la naturaleza de los mismos. Así, los ácidos difícilmente ulteriormente oxidables que contienen, además, de uno o varios grupos carboxilo, aún radicales alquilo y/o radicales alquilo parcialmente oxidados, que se presentan como productos intermedios, son por ejemplo, esterificados o transpuestos en las amidas, anhídridos, sales, o similares, los alcoholes son esterificados, o esterificados, etc. No resulta difícil acertar la determinación del derivado más conveniente en el caso individual, a base de unos cuantos ensayos.

25.

30.

204872



La idea básica del presente invento, de mejorar la transformación por oxidación de alquilaromatos en los correspondientes ácidos policarboxílicos por transposición de productos intermedios difícilmente oxidables en derivados funcionales más fácilmente oxidables, puede aplicarse, no sólo con respecto a los diversos metilbenzoles, como los xiloles, mesitileno, pseudocumol, durol, etc. sino asimismo, con respecto a alquilaromatos con cadenas de alquilo más largas, como por ejemplo, los metil-etilbenzoles, los cimoles, etc., e igualmente con respecto a aromatos polinucleares alquilizados, como naftalina, difenilo, antraceno, etc.

5.

10.

La transposición de productos intermedios de oxidación relativamente difícilmente oxidables, en derivados funcionales más fácilmente oxidables puede llevarse a cabo, eventualmente, asimismo, repetidamente; así pueden ser esterificados ácidos alquilmonocarboxílicos que se presentan en la oxidación de polialquilaromatos, y éstos ser transformados por oxidación en diésteres de ácido alquildicarboxílicos, después de lo cual se convierte por esterificación en diésteres de ácido alquildicarboxílico, siendo éstos transpuestos por oxidación ulterior, en diésteres de ácido tricarboxílico aromáticos, conteniendo eventualmente aún grupos alquilo.

15.

20.

La transposición de los productos intermedios difícilmente oxidables en derivados funcionales más fácilmente oxidables tiene lugar, convenientemente, antes de que haya subido su concentración en la mezcla reaccional tanto que haya quedado disminuída sensiblemente la velocidad de la absorción de oxígeno. De principio carece de importancia, si la transposición de los productos intermedios difícilmente oxidables en los derivados funcionales más fácilmente oxidables tiene

25.

30.

204872



852

lugar después de su separación total, o parcial, de los demás componentes de la mezcla reaccional, o en presencia de los mismos; el modo operatorio más conveniente en el caso individual puede determinarse fácilmente mediante un ensayo sencillo.

5.

Resulta particularmente conveniente, separar de la mezcla reaccional, o de una parte de la misma, continuamente o en breves intervalos de tiempo, los productos intermedios difícilmente oxidables, o transponerlos en la misma en derivados más fácilmente oxidables, y completar material de partida gastado, así como eliminar, eventualmente, productos de oxidación, de tal modo que la composición de la mezcla reaccional y, de este modo la velocidad de reacción, queden esencialmente constantes.

10.

15.

Del modo correspondiente al invento se logra transponer sin dificultad polialquilaromatos en los correspondientes ácidos policarboxílicos.

EJEMPLOS:

20.

1).- 1.000 g. de anhídrido m-tolúilico, preparado de modo, de suyo conocido, por transposición de ácido m-tolúilico con anhídrido acético, son oxidados en presencia de 2 g. de sal de cobalto de los ácidos sebácicos con 4-9 átomos C (ácidos sebácicos de primera fracción) a 140° con 2 litros de aire por minuto durante 24 horas. Los 1035 g. de oxidato son saponificados con lejía potásica, liberándose los ácidos por acidificación. Después del secado es extraída en el calor la mezcla de ácidos obtenida con 6 litros de benzol; quedan remanentes 98 g de ácido isoftálico (p.f. = 344°) o. a. = 669) no disuelto.

25.

30.

Si bajo condiciones idénticas son tratados 1000 g de

204872



52

ácido m-tolúilico libre durante 48 horas con aire, sólo son obtenidos en la terminación de la elaboración descrita, 12 g. de ácido isoftálico.

5. 2).- 1.000 g. de anhídrido p-tolúilico que han sido preparados a base de ácido p-tolúilico por transposición con anhídrido acético, son oxidados en presencia de 2 g. de cobalto, presentando acidez sebácea de 1ª fracción con 1,5 litros de aire por minuto durante 42 horas a 125°, en cuya operación se obtiene 1.075 g de oxidato. El oxidato es calentado a ebullición con 1500 g de metanol, bajo adición de un 3 por ciento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 45 horas bajo reflujo. De la solución metanólica obtenida se van segregando 95 g de éster dimetílico de ácido tereftálico que después de recristalizados una vez de metanol, resultan prácticamente puros, como demuestran las cifras características: c.a. = 1,2; c.s. = 573, p.f. 140°.
- 10.
- 15.

El propio ácido p-tolúilico, debido a su punto de fusión de 180°, no puede ser oxidado bajo estas condiciones.

20. 3) 1.000 g. de m-tolúilato plúmbico, preparado por transposición de K-m-tolúato con acetal plúmbico, son oxidados durante 48 horas a 180° con 1,5 litros de aire por minuto. El oxidato es tratado con 750 g de KOH en alcohol, en el calor de ebullición, separado por filtración del óxido de plomo, siendo el filtrado liberado de alcohol, diluido con H<sub>2</sub>O, filtrado y acidulado con ácido clorhídrico, en cuya operación se van precipitando 550 g. de ácidos. La mezcla de ácidos es extraída con 3 l. de benzol en el calor de ebullición, quedando remanentes 30 g. de ácido isoftálico no disuelto, es decir, un 5,5 por ciento referido a la mezcla de ácidos aislada del oxidato.
- 25.

30. Si se oxidan 1.000 g. de ácido m-tolúilico con un 2

204872



por ciento de cobalto, presentando acidez sebácea de 1ª frac  
ción, durante 40 horas con 2 litros de aire por minuto, sola  
mente son obtenidos 12 g = un 1,2 por ciento de ácido isoftá  
lico con análoga elaboración ulterior.

5. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevar  
se a la práctica en otras variantes de realización que difie-  
ran en detalle de las indicadas a título de ejemplos, utili-  
zando los medios, aparatos y proporciones más convenientes a  
cada caso; por quedar todo ésto comprendido dentro del espí  
ritu de las reivindicaciones.
- 10.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace  
constar que la solicitud se acoge a los derechos de prioridad  
de la patente adicional alemana del 6 de agosto de 1951, y se  
declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes  
reivindicaciones:

15. 1ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal,  
nº 202.872", por "Procedimiento para la transformación, por  
oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico", pa  
ra la preparación de ácidos policarboxílicos aromáticos, por  
oxidación de alquilaromatos con oxígeno elemental, o gases  
conteniendo oxígeno en fase líquida, eventualmente bajo pre-  
sión, ventajosamente en presencia de catalizadores, con trans  
posición de productos intermedios de oxidación en derivados  
oxidables según la patente principal, caracterizadas porque  
se transpone productos intermedios de oxidación, relativamen  
te difícilmente oxidables, que se van presentando en la oxida
- 20.
- 25.

204872

5 AGO



ción de los alquilaromatos, en derivados funcionales más fá  
cilmente oxidables, y que éstos son ulteriormente oxidados,  
por sí o juntamente con los hidrocarburos de partida y/o  
con la mezcla, en la cual se han presentado en el curso de  
la oxidación.

5.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracteriza  
das porque se transpone ácidos carboxílicos, relativamente  
difícilmente oxidables, que se presentan como productos in  
termedios, en ésteres, amidas, anhídridos, sales, o simila  
res.

10.

3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracte  
rizadas porque alcoholes relativamente difícilmente oxidables  
que se van manifestando como productos intermedios, son este  
rificados, o eterificados.

15.

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 3ª,  
caracterizadas porque los productos intermedios de oxidación,  
relativamente difícilmente oxidables, así como eventualmente  
productos de oxidación, son eliminados, en intervalos tan  
breves, con ventaja continuamente, completando el material  
de partida gastado y reduciendo, eventualmente, los derivados  
de los productos intermedios de oxidación, de modo que la mez  
cla reaccional presenta, en lo esencial, composición uniforme

20.

5ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal,  
nº 202.872, por "Procedimiento para la transformación, por  
oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico".

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
descriptiva, que consta de siete hojas, foliadas y escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 de julio de 1952.-

D.a.

JAME ISERN MIRALLES  
P. P.