

222 341 P - 13.218.

222 341

10 JUN. 1955



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE ALBERT, entidad alemana, establecida en Wiesbaden-Biebrich, Alemania, por:

"UNA MEJORA INTRODUCIDA EN EL PROCEDIMIENTO DE  
OBTENCION DE ACIDO FENIL-TOLIL-PROPIONICO".

-----

Para la producción de ácido propiónico diaril-sustituido asimétricamente en la posición  $\beta$ , han sido indicados varios procedimientos. El más cómodo y técnicamente

10



222341

más sencillo, parecía ser el procedimiento de una fase, descrito por W. Karsten en Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 26, 1579 (1893), que consistía en la deposición de hidrocarburos metil-sustituídos, sobre ácido cinámico, con ayuda de ácido sulfúrico concentrado. El tratamiento posterior de la prescripción allí indicada, que no contiene datos sobre rendimientos, proporcionó la confirmación de la reacción incompleta allí ya indicada, que daba motivo a un complicado y ruinoso procedimiento de separación del ácido formado y del ácido cinámico sin transformar, a través de las sales de calcio. En las condiciones allí indicadas, se halló siempre en repetidos ensayos en la mezcla de ácidos obtenida, al menos 30% de ácido cinámico sin transformar, según pudo comprobarse mediante titulación con una solución de bromo N/50 de acuerdo con de Jong (Chem. Zentralblatt 1912, tomo I, página 162). Por el procedimiento de separación indicado, se obtenía, en el mejor de los casos, tan sólo un rendimiento de 50% (generalmente menor) de ácido fenil-tolil-propiónico todavía no libre por completo de ácido cinámico. El prolongar los tiempos de reacción y elevar las temperaturas, no proporcionaron mejores resultados, sino que aumentaba únicamente los productos de sulfuración, proporcionando a consecuencia de los procesos de resinificación, un producto de reacción fuertemente coloreado.

Se ha descubierto ahora, que se obtiene un ácido fenil-tolil-propiónico libre de ácido cinámico, sin tener



222341

que emplear un procedimiento de purificación especial, si reduciendo el tiempo de reacción a 2 a 4 horas, manteniendo por lo demás las condiciones indicadas por Karsten, se agita vigorosamente durante el calentamiento. En este caso se obtiene después de precipitar la solución de sal sódica del ácido bruto con ácido clorhídrico, directamente un ácido fenil-tolil-propiónico, prácticamente analíticamente puro, y con un rendimiento de 90-95% de la teoría, que en la titulación con bromo, ya no acusa consumo alguno, estando por lo tanto libre de ácido cinámico.

No era de esperar, que la medida de la agitación intensa durante la reacción hiciera aumentar tan sustancialmente el rendimiento, y que con una sencilla fase de trabajo se obtuviera un producto final prácticamente puro. Resulta a su vez sorprendente, que el tiempo de la reacción indicado en la bibliografía, pueda ser reducido a  $1/5$  hasta  $1/3$ . En la mayoría de los ensayos se halla ya prácticamente el valor ciego en la titulación con solución de bromo, al cabo de dos horas de reacción. Un calentamiento de cuatro horas es únicamente preciso en casos muy raros. Al aumentar el tiempo de la reacción, vuelve a descender algo el rendimiento, lo cual evidentemente es motivado por una insignificante formación de derivados de indanona.

El ácido obtenido mediante precipitación con ácido clorhídrico, puede ser transformado directamente en la dimetilamida de dicho ácido, por ejemplo mediante la introducción de dimetilamina gaseosa en su fusión mantenida a

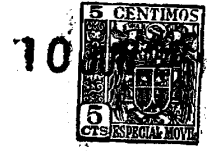
222341<sup>10</sup>JUN



180-200°C, obteniéndose con un rendimiento de al menos 90%. De manera análoga y con iguales rendimientos se obtiene la dietilamida empleando dietilamina, y la amida, utilizando amoníaco.

5 Ejemplo:

a) 0,6 kg. de ácido cinámico se mezclan con 12 litros de toluol, agregándose lentamente 330 c.c. de ácido sulfúrico al 96%, mientras se agita bien. Agitando vigorosa y constantemente, se mantiene la temperatura durante 2 a 4 horas entre 90 y 100°C. Transcurrido este tiempo se incorpora el producto de la reacción con dos litros de agua, y una vez dejado reposar, se extrae la solución acuosa que contiene ácido sulfúrico y sulfoácidos. Después de volverse a lavar por dos veces con alrededor de 1 - 2 litros de agua, se trata la solución de toluol con vapor de agua, extrayéndose por destilación 9 litros de toluol. El residuo se añade a continuación a aproximadamente 3 litros de una solución de sosa al 10%, mientras se agita, diluyéndose después la solución débilmente alcalina con agua, hasta 10-12 litros. Después de separado el toluol todavía restante, se calienta la solución acuosa, hasta que ya no contenga nada de toluol. Después de ajustar con ácido clorhídrico a un pH<sub>6</sub> (comienzo de enturbiamiento), se decolora con carbón y se filtra. Del filtrado, y mediante nueva adición de ácido clorhídrico en frío, se obtiene tras inocular, el ácido deseado, bien cristalizado. Después de ab-



222341

sorber y lavar con agua destilada, se obtiene un rendimiento de 850 - 900 g = 90% del teórico.

Fueron pesados 0,1886 g. del ácido y se titularon por el método de de Jong, consumiéndose 0,15 c.c. de solución de bromo N/50, lo que prácticamente corresponde al valor ciego. Con ello el ácido está libre de ácido cinámico.

Se pesaron 0,3475 g. de ácido, se disolvieron en un poco de metanol y se titularon con NaOH N/10 (indicador: fenolftaleína). Consumo: 14,4 c.c. de NaOH N/10, lo que corresponde al 99,5% calculado en relación con ácido fenil-tolil-propiónico.

En comparación con lo antedicho, se disolvieron de acuerdo con la prescripción de Karsten, 5 g. de ácido cinámico en 100 c.c. de toluol, se agregaron 5 g. de ácido sulfúrico puro, y se calentó y trató al baño de maría durante 10 horas. Después de precipitar la solución de sal sódica con ácido clorhídrico, se obtiene un ácido bruto, cuya titulación con una solución de bromo N/50, mostró un contenido de 30% de ácido cinámico.

Pesada, 0,2256 g.; titulación por el método de de Jong; consumo, 46,5 cmc. de solución de bromo N/50, lo que corresponde a 0,0688 g. de ácido cinámico = 30,6% calculado con relación a la pesada.

Después del procedimiento de separación con carbonato cálcico indicado en la prescripción de W. Karsten, se obtuvo el ácido, una vez precipitado dos veces, con un rendimiento de 45%; según la titulación por bromo, contenía



222341

todavía 5% de ácido cinámico.

Pesada, 0,2080 g.; titulación por el método de de Jong; consumo 6,97 c.c. de solución de bromo N/50 = 0,0103 g. de ácido cinámico % 4,95% calculado con relación a la pesada.

Esta solicitud que fué presentada en Alemania el 15 de Junio de 1954 bajo el número C. 9507 IVa/12o, se acoge a los beneficios del art. 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

10

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

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º. - Una mejora introducida en el procedimiento para la obtención de ácido fenil-tolil-propiónico mediante calentamiento de toluol y ácido cinámico en presencia de ácido sulfúrico, caracterizada porque las materias de



10 JUN

222341

partida son calentadas durante 2 a 4 horas a 90-100°C.,  
mientras al mismo tiempo se agita constante y vigorosa-  
mente.

5 2º. - Una mejora introducida en el procedimien-  
to de obtención de ácido fenil-tolil-propiónico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y para los fines que han sido especificados.

La presente Memoria consta de siete hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 JUN 1955

P. A.

Alberto de Elzabur  
*Alto*

AR/.