

AL/

Caso M 14

224529



1955

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

=====

a favor de

PERFOGIT Società per Azioni - de nacionalidad italiana
domiciliada en MILANO (I t a l i a) Via Omenoni, 2 .

por:

" Procedimiento de preparación de ácidos ciancarboxílicos "

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La oxidación en fase líquida de un grupo $-CH_3$ contenido en el núcleo mediante oxígeno o un gas oxigenado, en presencia de sales de metales pesados, es operación ya



224529

conocida. Por ejemplo, en presencia de sales de cobalto o de manganeso es posible oxidar el toluol a ácido benzoico, y el xilol a ácido toluico. Sin embargo, tal oxidación no puede hacerse más que cuando el núcleo bencénico, aparte del grupo metílico que ha de oxidarse, no contenga sino residuos hidrocarbúricos. Otros grupos situados en el núcleo bencénico, por ejemplo, el $-COOH$ o el $-C\equiv N$, influyen de tal modo en la oxidabilidad de los grupos CH_3 , que hacen poco menos que imposible la oxidación.

Es notorio que si el núcleo del benceno contuviese también uno o más grupos $-COOH$, éstos se pueden esterificar lo que hace posible la oxidación de un grupo ulterior $-CH_3$ contenido en el mismo núcleo.

Por el contrario, si en el núcleo del benceno, aparte el grupo $-CH_3$ por oxidar, hubiese un grupo nitrilo, estos procedimientos no son factibles. Tratando, por ejemplo, con aire y oxígeno el tolunitrilo, a temperaturas hasta su punto de ebullición, en presencia de los catalizadores habituales de oxidación, como sales de cobalto, manganeso, cobre o plata, no se produce la reacción, o termina una vez absorbidas cantidades mínimas de oxígeno. En ningún caso, ni siquiera prolongando mucho la oxidación, se pueden aislar cantidades notables de ácidos ciancarboxílicos.

Hasta ahora, esta oxidación sólo podía efectuarse por métodos secundarios. Se puede transformar, por ejemplo, el tolunitrilo en nitrilo del ácido clorometilbenzoico, mediante cloro, y saponificar, o mejor esterificar, con un alcohol cualquiera el cloro introducido. El ester se podía oxidar luego empleando los métodos habituales.

Inesperadamente se ha descubierto ahora que es posible oxidar directamente en fase líquida para obtener

22452914



1955

los respectivos ácidos ciancarboxílicos, grupos metálicos de sustancias que contengan grupos nitrilo, por medio de aire, de un gas oxigenado o de oxígeno, si como catalizadores se emplean los oxiacidos de los metales del 5 o 6 grupo del sistema periódico, por ejemplo, óxido de molibdeno, de wolframio o de vanadio. La cantidad de oxígeno absorbida en la oxidación con aire es sorprendentemente elevada utilizando óxido de wolframio, y la producción de ácidos ciancarboxílicos es prácticamente cuantitativa.

El procedimiento, en el aspecto técnico, es muy importante, de una parte, porque algunos nitrilos son relativamente fáciles de obtener, y pueden servir así de materia prima nada costosa para preparar los respectivos ácidos ftálicos; y, sobre todo, porque mediante reducción de los respectivos ácidos ciancarboxílicos se pueden conseguir amino-ácidos importantes en la industria de sustancias artificiales, de difícil obtención en otro caso.

Ejemplo 1.

Para la realización de este experimento se ha hecho uso del aparato que comúnmente se emplea para oxidar en fase líquida con gas oxigenado.

Este aparato consiste en un tubo de vidrio de unos 400 c.c. de capacidad, cuyo extremo inferior presenta un tubo de entrada de gas y una chapa de vidrio poroso para distribuirlo. En el extremo superior hay un portatermómetro con termómetro, y un refrigerador descendente con colector, después del cual se dispone un gasómetro. Para mantener la temperatura conveniente, el tubo de vidrio se sumerge del todo o en parte en un baño de aceite.



5 Para efectuar la oxidación, se introducen en el tubo de vidrio 200 g. de p-tolunitrilo y 0,5% de óxido de volframio como catalizador. Luego se calienta hasta que la temperatura interna sea de 155° y entonces se ha-
ce pasar aire a través del líquido. La corriente de aire transporta agua y una pequeña cantidad de tolunitrilo. Des-
pues de haber introducido 850 litros de aire, a una ve-
locidad media de 30 litros por hora, se interrumpe el experimento. Sin embargo, en este punto no se advertía
10 ninguna disminución de la absorción de oxígeno.

 La masa enfriada se presenta como una parte cristalina. Para la elaboración ulterior, todo el producto de la oxidación se extracta con 400 c.c. de solución de carbonato sódico al 10% y así se separa un aceite moreno.

15 De este aceite separado de la solución acuosa, se obtienen luego por destilación 143 g. de p-tolunitri-
lo sin reaccionar, y en el metracito de destilación quedan 8 g. de residuo.

20 El extracto acuoso se acidifica con clorhídrico; los cristales precipitados se filtran, se lavan con agua, y se desecan. Se obtienen 55 g. de producto, constituido por el seminitrilo del ácido tereftálico aproximadamente puro (448 g. de tolunitrilo = 55 g. de ácido).

25 Para purificarlo, se pueden disolver los cristales en éter, filtrarlos para eliminar cantidades muy pequeñas de impurezas insolubles, evaporar el éter, y re-
cristalizar el residuo en el agua. Así se obtiene mononitrilo puro del ácido tereftálico, con punto de fusión
218-219°.

30 Trabajando como queda dicho, con adición de 0,5% de óxido de vanadio, la cantidad de mononitrilo del áci-



224529

do tereftálico que se obtiene a la misma temperatura, y con igual cantidad de aire, es de 12 g. En presencia de óxido de vanadio y de óxido de volframio, en las mismas condiciones, se obtienen 14 g. de mononitrilo del ácido tereftálico.

5

Ejemplo 2

En un matracito de agitación se tratan 100 g. de tolunitrilo con oxígeno puro, en presencia de 0,5% de óxido de molibdeno, a 150°. La absorción, que es en promedio de 65 c.c. por hora, se inicia rápidamente. Al cabo de unas 50 horas, y después de haberse absorbido 3470 c.c. de oxígeno, se interrumpe el experimento. En general, la absorción de oxígeno aumenta al avanzar la oxidación, y aún después de interrumpirse el experimento no se ha advertido la menor merma de tal absorción.

10z

15

La elaboración prosigue según el método descrito en el ejemplo 1°, y se obtienen 9,2 g. de seminitrilo del ácido tereftálico, lo que equivale a un rendimiento de 80% calculado sobre el oxígeno absorbido, y 90 g. de tolunitrilo.

20

Trabajando en las mismas condiciones, con adición de 0,5% de óxido de volframio, la absorción de oxígeno es sólo de 25 c.c./hora.

25

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

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento de preparación de ácidos cian-carboxílicos a partir de tolunitrilos, caracterizado porque los tolunitrilos se oxidan en fase líquida con oxígeno con gases que lo contengan, a temperaturas elevadas

30



224529

140

y en presencia de óxidos de metales de los grupos 5 o 6 del sistema periódico.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los óxidos de metales de los grupos 5 o 6, del sistema periódico se emplean puros, o mezclados entre sí.

3.- Procedimiento de preparación de ácidos cian-carboxílicos.

10 Esta memoria consta de seis páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 14 OCT. 1955

P. A.

JOSE M. BOLIVAR
P.