



1960

263657

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO SORBICO",
a favor de la firma italiana CARLO ERBA, S.p.A., domiciliada
en MILAN (Italia) Via Imbonati, 24.

== . ==

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de ácidos alifáticos insaturados.

Se citan en la literatura diferentes procedimientos
para la preparación de ácido sórbico, tales como la conden-
sación de aldehído crotonico con ácido malónico, la esci-
sión de alcanoles del éster 3,5-dialcoxi-caprónico y la
reacción, según la técnica de Reformatzky, de aldehído
crotonico con derivado zincico del ácido bromacético.

Además de esto, se conocen procedimientos para la prepara-
ción de ácido sórbico que prevén la reacción de aldehído

5.

10.

263657



5. crotónico con cetena en presencia de un disolvente inerte y un catalizador ácido, de preferencia $AlCl_3$ o BF_3 , y luego la hidrolización de la lactona así obtenida por medio de ácidos o álcalis para formar ácido sórbico. A causa de la acidez del catalizador, sin embargo, el último procedimiento causa fuerte descomposición y polimerización del aldehído crotónico, con muy bajo rendimiento de ácido sórbico.

10. A fin de evitar la formación de los mencionados polímeros y de las reacciones secundarias derivadas de los mismos, este invento recurre a algunas sales neutras o básicas, formadas por ácidos aromáticos, cicloalifáticos - con o sin substituyentes - y por metales bivalentes.

15. Los ácidos antes mencionados pueden ser, por ejemplo, el ácido benzoico, el ácido salicílico o el ácido ciclohexil-carboxílico, mientras que los metales pueden ser el cobalto, el cadmio, el zinc, el níquel, etc.

20. La reacción del aldehído crotónico con la cetena se efectúa de preferencia a temperatura entre 0 y $40^{\circ}C$, preferiblemente entre 20 y $30^{\circ}C$. La cantidad de catalizador asciende al 0,5-2%, calculado a base del aldehído crotónico empleado en la reacción. Pueden utilizarse disolventes inertes tales como el xileno, el benceno y el tolueno.

25. Cuando la reacción está terminada, se evapora el disolvente bajo presión reducida y la beta-lactona se transforma en ácido sórbico por hidrolización con agua en vacío, a temperatura elevada. Se ha empleado presión entre 5 y 40 mm y temperatura variable de 100 a $160^{\circ}C$, con posible presencia de catalizadores, tales como el bicarbonato sódico u otras sales alcalinas. La reacción es favorecida por una

30.



agitación intensa.

263057

5. Al cabo de 1-4 horas aproximadamente, se enfría la mezcla hasta 50°C , se añade un 8% de solución de hidrato sódico y se mantiene la mezcla a esta temperatura durante 2 horas; luego se agrega carbón y se filtra la mezcla. Para un ulterior tratamiento, se acidifica la solución con 8 a 12% de HCl, a pH 5,8 - 6,0, y se la guarda a esta temperatura durante 2 a 4 horas más. Se vuelve a decolorar la solución y se precipita el ácido sórbico con ulterior adición de HCl a pH 1.

Los cristales, blancos (70 a 80% de rendimiento), tienen una titulación de 98 a 99%.

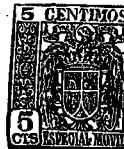
15. El tratamiento antes mencionado, primeramente en vacío a temperaturas moderadamente elevadas y con agua, luego con álcalis a baja temperatura y eventualmente con ácidos, siempre a baja temperatura, permite obtener ácido sórbico con grandes rendimientos y propiedades tan valiosas que hacen innecesaria la ulterior purificación.

20. Los Ejemplos que siguen ilustran este invento (sin implicar limitación).

EJEMPLO 1.

25. 120 g de aldehído crotónico, 130 c.c. de tolueno y 1,2 g de salicilato de cadmio se ponen en un recipiente con agitador, condensador de reflujo, burbujeador de gas y termómetro. Una vez obtenida una solución límpida, se introducen 63 g de cetena y se mantiene la temperatura a 25°C .

30. Después de la adición de cetena, se agita la mezcla durante 2 horas más y se evapora el tolueno presión reducida.



263657

El residuo oscuro y pegajoso, que pesa alrededor 190 - 200 g, se trata con 65 c.c. de agua en presencia de 0,8 g de carbonato sódico y se agita a temperatura de 140°C en vacío (15 - 20 mm) durante 2 horas.

5. La masa así obtenida se enfría hasta 50°C y se añaden 960 c.c. de hidrato sódico concentrado al 8%. Se sacude la mezcla durante 2 horas a 50°C y luego se la decolora y se la filtra con carbón; el filtrado se ajusta a un pH 5,8 con HCl al 8% y se mantiene durante 2 horas más una temperatura de 50°C. Se vuelve a decolorar el filtrado y se ajusta el pH a 1 con ulterior adición de HCl al 8%. Esto da por resultado un precipitado que, después de 12 horas de almacenamiento sobre hielo, se filtra y se seca en vacío a temperatura de 40 a 50°C.
10. Rendimiento: 140 g; punto de fusión, 132-133°C; titulación espectrofotométrica, 99,04%.
- 15.

EJEMPLO 2.

- 120 g de aldehído crotonico en 450 c.c. de xileno y 2 g de hexahidrobencato de zinc se ponen en una instalación como la ilustrada en el Ejemplo Nº 1. Una vez obtenida por agitación una solución límpida, se agregan 63 g de cetena, manteniendo la temperatura a 30°C aproximadamente por refrigeración con agua.
20. Después de la reacción, se evapora en vacío el disolvente y se la trata en vacío (15 mm) con 100 c.c. de agua a 140°C en presencia de 1 g de NaHCO₃.
- 25.

- Al cabo de 3 horas se enfría la solución hasta 50°C y se añaden 960 c.c. de hidrato sódico al 8%; se mantiene dicha temperatura durante 4 horas y luego se decolora la solución y se la acidifica con HCl hasta
- 30.



5- 263657 29

5. pH 6,0. Se prosigue la agitación de la solución a 50°C de temperatura y se decolora otra vez. Después de 12 horas sobre hielo, el filtrado, ajustado a pH 1, da 132 g de ácido sórbico en forma de cristales blancos, que presentan un título de 99,5%.

EJEMPLO 3.

10. 120 g de aldehído crotónico en 250 c.c. de benceno y 2,5 g de sal básica de salicilato de cadmio se agitan hasta disolución en un recipiente tal como el especificado en el Ejemplo Nº 1.

15. Después de añadir 63 g de cetena a 25°C de temperatura, se evapora el disolvente y se trata el residuo con agua a 150°C de temperatura en vacío (10 a 15 mm). Se enfría y se continúa la operación en la forma detallada en el Ejemplo Nº 2.

De este modo se obtienen 135 g de ácido sórbico, con un título del 99%.

20. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25. = . =



NOTA 263657

Descrito el objeto el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad italiana nº 21 777/59 del 30 de Diciembre de 1959:

- 5. 1. Un procedimiento para la preparación de ácido sórbico, caracterizado por dejarse reaccionar cetena con aldehído crotónico en presencia de sales neutras formadas por un ácido aromático o cicloalifático-con o sin substituyentes- y un metal como el cadmio, el zinc, el níquel o el cobalto.
- 10. 2. Un procedimiento para la preparación de ácido sórbico, caracterizado por dejarse reaccionar cetena con aldehído crotónico en presencia de sales básicas formadas por un ácido cicloalifático o aromático -con o sin substituyentes- y un metal como el cádmio, el zinc, el níquel.
- 15. 3. Un Procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un disolvente inerte a temperatura entre 0 y 40°C.
- 20. 4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque, después de la eventual evaporación del disolvente, se trata el residuo primeramente en vacío, a temperatura de 100 a 150°C, con agua, en presencia de sales alcalinas en cantidad catalítica, luego con una base en solución acuosa diluída, a temperatura moderada, y por último con un ácido a pH 5,5 - 6,5, siempre a la misma temperatura.
- 25.



.7.

263657^{29 D 6}

5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque, después de la eventual evaporación del disolvente, se trata el residuo con agua en vacío, a temperatura entre 100 y 160°C, luego con una solución acuosa alcalina diluida, a temperatura moderada, y por último con un ácido a pH 5,5 - 6,5, siempre a la misma temperatura, precipitando el ácido sórbico a pH 1.

6. Un procedimiento para la preparación de ácido sórbico.

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

Madrid, a 29 de Diciembre de 1960.

CARLO ERBA S.p.A.

p. a.

JUAN MALLAS
P.P.

tr:sb
mm.rm.