

277175



75

29 MAY 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años

a nombre de CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT  
BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en  
Postfach 107, Witten/Ruhr, República Federal Alemana,

por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE ÉSTERES METI-  
LICOS DE LOS ÁCIDOS DIFENILCARBOXÍLICOS".

---

El invento se refiere a un procedimiento para la ob-  
tención de ésteres metílicos de ácidos difenilcarboxílicos  
a partir de los residuos de la destilación obtenidos en la  
preparación de los ésteres dimetílicos de los ácidos tereftá-  
5 lico y/o isoftálico según las patentes españolas nº 202.871  
y 202.872, residuos que en sí no son aprovechables. En la  
obtención del éster dimetílico del ácido tereftálico por  
los procedimientos descritos en las patentes más arriba ci-  
tadas, en los que se parte de p-xilol muy rico, se produ-



277175

cen en el proceso de oxidación, aparte de pequeñas cantidades de éster dimetílico del ácido isoftálico, también pequeñas cantidades de residuos no destilables. Estos residuos no podían hasta ahora ser aprovechados.

5           Se ha descubierto ahora, que en los residuos citados existen ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos y que estos ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos pueden ser obtenidos de manera sencilla, sometiendo los residuos de la destilación primero a una esterificación posterior preferentemente con metanol, después de lo cual se disuelven o se digieren en caliente los

10           residuos que se obtienen una vez separados los ésteres dimetílicos de los ácidos tereftálico e isoftálico, utilizando para ello disolventes orgánicos apropiados, y purificando de la manera en sí conocida la parte soluble en

15           los disolventes orgánicos después de separados los disolventes orgánicos, así como la parte obtenida insoluble en disolventes orgánicos calientes, eventualmente después de dejada enfriar, para finalmente descomponerla en los diversos

20           ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos.

Como disolventes orgánicos apropiados se pueden utilizar, de acuerdo con el invento, preferentemente metanol y xilol.

25           Los residuos de la destilación que se obtienen como sustancia de partida en la obtención de los ésteres dimetílicos del ácido tereftálico, poseen generalmente un índice de ácido más o menos elevado. De acuerdo con el invento es necesario, por lo tanto, someter el residuo de la destilación, primero, a una esterificación posterior preferiblemente

30           con metanol en exceso. La esterificación posterior se

277175



5 lleva a cabo en un autoclave, calentando varias horas a 250° C, y a continuación se destilan en el vacío los ésteres dimetílicos de los ácidos tereftálico e isoftálico, que se encuentran en los residuos de la destilación en cantidades variables. El residuo obtenido se presenta como una resina oscura, pegajosa, de dureza media. Se digiere o se disuelve en caliente en disolventes apropiados, por ejemplo, metanol y especialmente xilol, de este modo se puede, por ejemplo, realizar fácilmente una separación de los com-  
10 puestos solubles e insolubles en metanol caliente. De acuerdo con el invento se disuelve el producto fundido en una proporción de 1 : 2 con, por ejemplo, metanol caliente, extrayéndose las partes insolubles mediante filtración en caliente.

15 Una vez que se ha expulsado mediante destilación el metanol contenido en la parte soluble en el mismo, queda un residuo oscuro, el cual se somete a una destilación fraccionada en el vacío, convenientemente a 0,3 mm de columna de mercurio. Al mismo tiempo se destilan todavía pequeñas cantidades de ésteres dimetílicos de los ácidos tereftálico e isoftálico. Entre 180 y 240° C sigue entonces una fracción de color amarillo débil, muy viscosa, que no se solidifica. El residuo está formado por una especie de pez oscura, que solidifica de manera quebradiza y que es  
20 desechada. El destilado débilmente amarillento, muy viscoso, obtenido como cantidad principal, no solidifica de manera cristalina, ni siquiera después de un reposo prolongado, sino que es necesario removerlo con éter o metanol enfriados, para que sorprendentemente se forme una fina y  
25 blanca papilla de cristales, que puede ser absorbida fácil-  
30



277175

mente con un embudo de aspiración. Mediante recristalización repetida desde metanol, en el que los cristales se disuelven bien al calor, se obtienen los ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos de acuerdo con el invento, por ejemplo, el éster trimetílico del ácido 2,4',5'-difeniltricarboxílico, con un punto de fusión de 109°C y el éster dimetílico del ácido 4,4'-difenildicarboxílico, con un punto de fusión de 216 - 218°C.

Los ésteres de los ácidos carboxílicos citados pueden transformarse de manera sencilla en los correspondientes ácidos carboxílicos libres. Así, por ejemplo, mediante saponificación del éster metílico del ácido 2,4',5'-difeniltricarboxílico, se produce el ácido 2,4',5'-difeniltricarboxílico, con un punto de fusión de 313 - 314°C, mientras que a partir del éster dimetílico del ácido 4,4'-difenildicarboxílico se puede obtener el ácido 4,4'-difenildicarboxílico.

El tratamiento de la parte del residuo reesterificado, insoluble en metanol, después de separados los ésteres dimetílicos de los ácidos terftálico e isoftálico, se puede llevar a cabo de diversas maneras. Puede realizarse mediante destilación fraccionada en un vacío elevado o, por ejemplo, mediante recristalización, eventualmente empleando varios disolventes distintos, apropiados. Debido a lo elevado de los puntos de ebullición de los ésteres de acuerdo con el invento, es ventajoso aplicar la recristalización, ya que con ello resulta posible un tratamiento más cuidadoso. Como disolventes para el tratamiento pueden ser considerados, por ejemplo, el bencol, el toluol, el xilol, el cloroformo y otros.

A partir de la parte insoluble en metanol, y mediante

277177



una recristalización repetida, eventualmente agregando carbón de refinación, se pueden obtener el éster dimetílico del ácido 4,4'-difenildicarboxílico ya anteriormente descrito y el éster dimetílico del ácido 3,4-benzocumarindicarboxílico, y con un punto de fusión de 229°C. La demostración de la configuración de este último éster se desprende del producto de descarboxilación del ácido obtenido por saponificación, de un punto de fusión de 406°C. El ácido 3,4-benzocumarindicarboxílico se calentó con polvo de cobre y proporcionó un compuesto que hierve a 360°C/760 mm Hg, con un punto de fusión de 94°C. Este producto es idéntico a la 3,4-benzocumarina (P.f. 94°C) obtenible por oxidación de la fluorenona con ácido peracético.

Los ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos obtenidos según el invento, pueden ser transformados mediante saponificación en sus ácidos correspondientes, según se ha mencionado ya, y pueden ser utilizados como productos intermedios, por ejemplo, para la fabricación de resinas o también para la preparación de productos farmacéuticos.

#### Ejemplo 1º

2000 g del residuo de destilación obtenido en la fabricación de DMT según el procedimiento de las patentes alemanas nº 202.871 y 202.872, se reesterifican durante 5 horas a 250°C con la cuádruple cantidad en peso de metanol. Al cabo de este tiempo, el índice de ácido inicial ha descendido desde 80 a 10. Después de extraído el metanol mediante destilación, se destilan en un vacío de 60 mm Hg y a un buen reflujo, el éster dimetílico del ácido

277175



tereftálico y pequeñas cantidades del éster dimetílico del ácido isoftálico, en una cantidad total de 390 g, lo que corresponde a 19,5% del producto de partida. La mezcla de ésteres restante, de punto de ebullición más alto, se mezcla entonces con la doble cantidad de metanol, se hierve durante breve tiempo a reflujo y a continuación se filtra en caliente. Se obtuvieron 644 g de una fracción insoluble en metanol después del secado, lo que representa 32% de la carga original.

A continuación describiremos primeramente el tratamiento del extracto en metanol. Después de extraído el metanol por destilación, restan 960 g de sustancia sólida, lo que corresponde al 48%. En la siguiente destilación fraccionada bajo una presión de 0,1 - 0,3 mm, destilan 538 g, alrededor de 56% del aceite ligeramente coloreado de amarillo, fácilmente soluble en metanol, muy viscoso a una temperatura de 180 - 220°C, 67 g, correspondientes a 7%, se retiran como cabeza que contiene todavía pequeñas cantidades de ésteres dimetílicos de los ácidos tereftálico e isoftálico. 36% quedan en forma de pez.

La fracción principal de 538 g, un aceite muy viscoso, se mezcla con 4 litros de metanol, siguiéndose removiendo la solución durante algún tiempo, una vez enfriada a alrededor de 10°C. Después de transcurrido un poco tiempo, se forma una papilla de cristales, que puede ser separada fácilmente de las aguas madres metanólicas, mediante filtración. Después del secado, se obtienen de esta manera 155 g, es decir, 29% de la fracción principal, en forma de cristales finos de punto de fusión 95/105°C.

La purificación ulterior se realiza mediante recris-



277175

talización desde metanol. Como compuesto residual, difícilmente soluble en el metanol, queda el éster dimetílico del ácido 4,4'-difenildicarboxílico, mezclado con el triéster bruto en una cantidad de aproximadamente 10%. Puede ser pu-  
5 rificado todavía más, mediante recristalización desde benzol, y se obtiene como compuesto cristalizante en láminas, de un punto de fusión de 218°.

Después de una nueva recristalización de la cantidad principal, sube el punto de fusión a 108 - 109°. El compues-  
10 to puro tiene un punto de ebullición de 220° a 0,1 mm Hg. Para la identificación de este compuesto se diazotó p-toluidina, se formó la sal doble mediante adición de cloruro de zinc, se lavó ésta y finalmente se liberó de agua mediante lavado con acetona. La torta húmeda con acetona del compuesto de  
15 la sal doble de diazonio y zinc fué introducida en p-xilol en exceso y, agitando al mismo tiempo, se inició la condensación mediante la adición de cloruro de aluminio anhidro. Al cabo de una hora asciende con ello la temperatura desde la temperatura ambiente a 40°. Seguidamente se calienta to-  
20 davía durante una hora a 80° y a continuación, mediante la adición de agua helada y ácido clorhídrico, se descompone el compuesto de adición. El resultado es el 2,4',5-trimetil-difenilo que, mediante otra rectificación bajo control cromático en gas, es tratado para obtener el compuesto puro.  
25 Mediante hervor durante 48 horas con una solución acuosa de permanganato, se obtiene el correspondiente ácido tricarbóxico, que por medio de un hervor durante 24 horas con metanol y agregando HCl, es transformado en el éster metílico, con un punto de fusión de 108°. Mediante determinación del  
30 punto de fusión mixto con el compuesto aislado del residuo,



077672 - 8W

que no muestra depresión, se puede establecer la identidad con el compuesto obtenido por vía sintética.

5 Mediante tratamiento destilativo del filtrado metanólico del triéster se obtienen, una vez extraído el metanol por destilación, nuevamente fracciones muy viscosas, que se vuelven a liberar en frío, con ayuda de metanol, del triéster todavía existente. Las fracciones tienen ahora índices de saponificación, que corresponden a las de los ésteres dimetílicos de los ácidos difenildicarboxílicos. Las fracciones muy viscosas se saponifican seguidamente y los ácidos obtenidos se someten a una separación a base de sus distintas solubilidades, por ejemplo, en metanol, éter u otros disolventes. Mediante recristalización repetida se puede, por ejemplo, aislar un ácido que funde a 334<sup>o</sup> y que, 10 esterificado nuevamente con metanol, proporciona un éster metílico de punto de fusión de 98,5 - 99,5<sup>o</sup>. Ambos datos coinciden con el ácido 3,4'-difenildicarboxílico y sus ésteres metílicos descritos en la bibliografía.

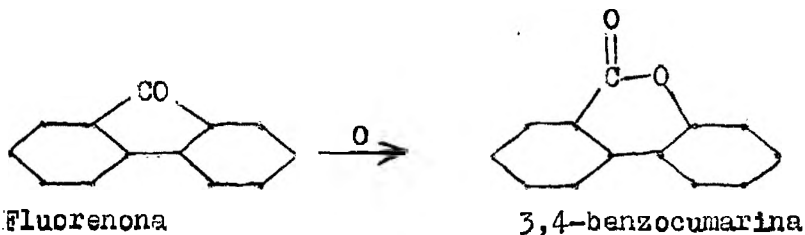
20 El tratamiento ulterior de los componentes difícilmente solubles en metanol, que con 644 g representan aproximadamente 32% de los residuos totales empleados, se realiza convenientemente mediante recristalización, por ejemplo, desde benzol, toluol o xilol. Son en primer término dos sustancias, las que mediante la recristalización son 25 separadas entre sí: El éster dimetílico del ácido 3,4-benzocumarindicarboxílico y el éster dimetílico del ácido 4,4'-difenildicarboxílico, siendo el primero de ellos el que forma la parte principal de la fracción difícilmente soluble en metanol. Mediante recristalización desde benzol, 30 en el que el éster del ácido 4,4'-difenilcarboxílico se

277175



disuelve mejor que el éster del ácido 3,4-benzocumarincarbo-  
xílico, pueden ser ambos separados entre sí. Después de re-  
cristalización repetida tiene uno de los compuestos un punto  
de fusión de 229° y el otro, un punto de fusión de 218°.

5 Para la identificación del compuesto de un punto de  
fusión de 229°, que es el que se obtiene en cantidad princi-  
pal, se saponifica el éster, y el ácido, que funde a 406°,  
se descarboxila mediante calentamiento a 400° en presencia  
de polvo de cobre. Con ello destila, a 360°/760 mm Hg, un  
10 compuesto que, después de recristalización repetida, tiene  
un punto de fusión de 94°. El mismo compuesto se obtiene si  
se oxida fluorenona con ácido peracético.



20 Por medio de punto de fusión mixto, análisis elemental, etc.,  
se demostró la identidad del compuesto obtenido por vía sin-  
tética, con el obtenido mediante descarboxilación del ácido  
difeníl-lactónico.

25 Ejemplo 2°.

367 g de un residuo reesterificado como en el Ejem-  
plo 1° y liberado del éster dimetílico del ácido tereftá-  
lico o del ácido isoftálico mediante destilación en el va-  
cío, se incorporan en estado fundido a 4 litros de xilol.  
30 Se agregaron además 20 g de carbón activo y 20 g de tierra

277175



de batán. Después de hervir, se filtró en caliente. Al enfriarse el filtrado, cristalizaron 77,5 g, lo que corresponde al 21% del material de partida, con un punto de fusión de 210 - 215°. A continuación se destiló el xilol y el residuo se mezcló con 500 c.c. de metanol caliente. Mediante filtración en caliente se obtuvieron otros 3,5 g con un punto de fusión de 207 - 210°.

Una vez agregados 200 c.c. de benzol, volvieron a cristalizar, después de enfriar y dejar reposar durante la noche, nuevamente 20,5 g con un punto de fusión de 182 - 192°. Se obtuvieron así en total 101,5 g, lo que corresponde a 27,6% de componentes más difícilmente solubles. Después de repetidas recristalizaciones, por ejemplo, desde xilol, se pudieron purificar todavía más estos cristalizados, sirviendo el punto de fusión, que sube paulatinamente hasta 229 - 230°, como indicador para el progreso del proceso de purificación.

El tratamiento del filtrado benzólico-metanólico, que contiene los componentes más fácilmente solubles, se realiza, una vez destilados el benzol y el metanol, mediante destilación en un vacío de aproximadamente 0,1 mm Hg, de la misma manera que ha sido descrita en el Ejemplo 1º para el tratamiento de los componentes fácilmente solubles en metanol.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 19 de Julio de 1961, bajo el Núm. C 24.646 IVb/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



277175

N O T A

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

5           18. - Un procedimiento para el aislamiento de ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos a partir de los residuos de la destilación obtenidos en la fabricación del éster dimetílico del ácido tereftálico y/o del ácido isoftálico, residuos que en sí no son aprovechables, caracterizado porque los residuos de la destilación se someten, primero, a una esterificación posterior preferiblemente con metanol, a continuación de lo cual se disuelven o se digieren en caliente, en disolventes orgánicos apropiados, los residuos obtenidos después de la separación de los ésteres dimetílicos de los ácidos tereftálico e isoftálico, y se purifica, de la manera en sí conocida, la parte soluble en los disolventes orgánicos calientes, una vez separados dichos disolventes orgánicos, así como la parte insoluble en dichos disolventes orgánicos calientes, eventualmente después de dejarla enfriar, para finalmente descomponerla en los diversos ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos.

10

15

20

19. - Un procedimiento para el aislamiento de ésteres metílicos de los ácidos difenilcarboxílicos.

25           Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.



277175

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 MAY. 1962

P. A.

Alberto de Ezabura  
Por Poder

DG/No