

30 MAY. 1963

P.- 24.342

VGf 1.131



286220

286220

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 20 de Marzo de 1963, con el Núm. 286.220

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRANS-CICLOHEXANO-1,4-DIMETANOL"

=====

El invento se refiere a un procedimiento para la transformación de cis-ciclohexano-1,4-dimetanol en el trans-isómero. El trans-ciclohexano-1,4-dimetanol sirve como sustancia base para poliésteres de punto de fusión muy elevado.

5 Es ya conocido el transformar el ácido o-ftálico en ácido tereftálico mediante calentamiento de su sal potásica en flujo de fusión. Asimismo ha sido descrita ya la manera de isomerizar los ácidos carboxílicos mediante calentamiento bajo presión en presencia de ácido clorhídrico concentra-

286220

30



do. Ahora bien, se ha comprobado que estos procedimientos no pueden aplicarse a los dioles.

Se ha descubierto ahora, que se puede conseguir una transformación completa del cis-ciclohexano-1,4-dimetanol en trans-ciclohexano-1,4-dimetanol, si se trata el cis-isómero a temperaturas de 180-220° con litio metálico o con alcoholatos de litio y sometiendo el producto de la reacción a una hidrólisis o alcoholisis. Se ha comprobado que para la realización de la reacción con litio en forma de metal o de alcoholatos, pueden bastar cantidades de litio de hasta 25% en peso, con relación al diol empleado. Naturalmente pueden utilizarse también cantidades mayores de litio.

La transformación se realiza en flujo de fusión. La presencia de disolventes o dispersantes de elevado punto de ebullición, que actúan como diluyentes, no estorba la reacción. También puede emplearse el propio 1,4-ciclohexano-dimetanol, convenientemente el cis-isómero, como agente diluyente. A partir del material de la reacción se obtiene el trans-ciclohexano-1,4-dimetanol libre, si se diluye con agua o alcoholes y calentando preferiblemente a temperaturas de ebullición. Si se hidroliza con agua, entonces, una vez concentrada la solución acuosa resultante, se puede extraer el trans-diol con disolventes, tales como la acetona, y después de volver a concentrar, aislarlo en forma cristalina.

Si se somete el material de la reacción a una alcoholisis, entonces se puede extraer el trans-ciclohexano-1,4-dimetanol desde la solución alcohólica originada mediante cristalización fraccionada, consiguiéndose así rendimientos altos, o bien se concentra la solución alcohólica y se trata con acetona. El trans-diol se disuelve, y la parte no disuelta

286220 30



se puede separar por filtración. A partir de esta solución se obtiene el trans-diol libre, mediante expulsión del disolvente.

En la reacción de la transformación se forma, como producto intermedio, un compuesto que por cada 2 moles de trans-ciclohexano-1,4-dimetanol contiene 1 mol de litio. Este compuesto también puede transformarse fácilmente en el trans-diol libre, calentándose y tratándose con alcoholes o agua.

Si la reacción de la transformación se lleva a cabo con alcoholatos de litio, entonces resultan especialmente apropiados los alcoholatos de alcoholes de bajo punto de ebullición, tal como el etilato de litio. Si para la alcoholosis de los productos de la reacción se emplea el mismo alcohol que es también el componente del alcoholato de litio empleado para la transformación, entonces, se puede, por ejemplo, separar primeramente el transdiol mediante cristalización fraccionada y recuperar, a partir de las aguas madres, el alcoholato de litio, siguiendo para ello con la concentración, y devolverlo nuevamente a la reacción de la transformación. Gracias a este procedimiento se reducen considerablemente las cantidades de litio necesarias para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento.

El trans-isómero existente en el cis-ciclohexano-1,4-dimetanol no estorba la reacción de la transformación. Parece incluso poseer una acción catalítica. El procedimiento según el invento puede llevarse a cabo incluso con la mezcla de isómeros del ciclohexano-1,4-dimetanol que se obtiene en su fabricación.

Ahora bien, es conveniente separar previamente la mezcla de isómeros, lo que resulta fácil a través de los compues-

286220



tos acetílicos de los dioles.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el procedimiento.

Ejemplo 1º

288 g de cis-ciclohexano-1,4-dimetanol y 7 g de metal de litio se calientan lentamente a 180°C en un baño maría, agitándose bajo atmósfera de nitrógeno. Al poco tiempo se inicia la reacción, precipitando partes sólidas. Se prosigue el calentamiento todavía durante aproximadamente 2 horas, en cuyo tiempo se eleva la temperatura del baño maría hasta 220°C. Después de enfriar, se lava el producto incoloro de la reacción con acetona, se hierve a reflujo con 60 cc. de agua durante 1 1/2 horas, se concentra la solución acuosa producida del trans-ciclohexano-1,4-dimetanol y se extrae el trans-isómero con acetona. Después de expulsada la acetona, se obtiene el compuesto trans puro del 1,4-ciclohexano-dimetanol con un rendimiento del 95%. Funde a 65°C y hierve a 163-164°C/12 mm Hg.

Ejemplo 2º

200 g de cis-ciclohexano-1,4-dimetanol se calientan con 2,4 g de litio metálico, tal como se ha indicado en el Ejemplo 1º. 150 g del cis-diol sirven en este caso como diluyente. Con una temperatura del baño de 180-220°C, queda la reacción terminada al cabo de 2 horas. Durante este tiempo se forma un producto de reacción sólido que, mediante lavado con acetona y filtración subsiguiente, puede separarse del exceso de cis-ciclohexano-1,4-dimetanol. La sustancia filtrada se descompone en agua y proporciona el transdiol libre con

un rendimiento de 96%.

286220

30



Ejemplo 3º

5 A 150 g de cis-ciclohexano-1,4-dimetanol se agregan
27 g de etilato de litio, haciéndose reaccionar entre sí de
la manera descrita en el Ejemplo 1º. El producto sólido de
la reacción, que precipita, se separa del exceso del cic-diol
mediante lavado con acetona y filtración subsiguiente, disol-
viéndose en alcohol etílico puro mediante calentamiento a re-
10 flujo durante 1 hora. Esta solución se concentra y se trata
con acetona, y después se filtra. El trans-diol se disuelve,
mientras que el etilato de litio queda como residuo. Después
de expulsada la acetona, queda trans-1,4-ciclohexanol-dimeta-
nol puro, con un rendimiento de 90%.

15 Ejemplo 4º

700 g de una mezcla de isómeros del ciclohexano-1,4-di-
metanol se disuelven en 3/ l. de éter y 800 g de piridina.
La solución se enfría a 0°C y se le agregan lentamente 800
20 g de cloruro de etílico, cuidando de que la temperatura no
suba a más de 5°C. Una vez terminada la adición, se sigue
agitando la mezcla de la reacción todavía durante 1 hora, a
temperatura normal. La capa etérica se separa, secándose so-
bre cloruro de calcio, y seguidamente se expulsa el éter. El
25 residuo consiste en una sustancia sólida y otra líquida, que
pueden separarse entre sí mediante filtración. La sustancia
líquida se purifica mediante destilación a 155-156°C/12 mm
Hg y a continuación se hierve a reflujo durante 5 horas con
potasa alcohólica al 20%. Después de neutralizar con ácido
30 sulfúrico y de separar el precipitado de sulfato sódico, se

286220

30M



deseca mediante vaporización la solución acuosa alcohólica obtenida. Después de recibir en acetona, se filtra y se aisla la forma cis oleaginoso del ciclohexano-1,4-dimetanol que, tal como ha sido descrito en el Ejemplo 1º, se transforma en el trans-diol mediante la adición de litio metálico. El rendimiento asciende a 80% con relación al cis-diol contenido en la mezcla de isómeros.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 19 de Abril de 1962, bajo el número V 22.386 IVb/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- 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:

1º.- Un procedimiento para la preparación de trans-ciclohexano-1,4-dimetanol a partir de cis-ciclohexano-1,4-dimetanol, caracterizado por tratarse el cis-isómero, a temperaturas de 180-220°C, con litio metálico o alcoholatos de litio, sometiénndose el producto de la reacción a una hidrólisis o alcoholólisis.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse para la reacción litio en forma de metal o en forma de alcoholato, en una cantidad de tan sólo 2,5% en peso a lo sumo.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-

285220

30



nes 1 y 2, caracterizado porque para la alcoholisis se emplea el mismo alcohol que es también el componente del alcoholato de litio.

5 4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por recuperarse el alcoholato de litio resultante de la alcoholisis del producto de la reacción, empleándolo de nuevo para el tratamiento de los cis-isómeros del ciclohexano-1,4-dimetanol.

10 5º.- Un procedimiento para la preparación de trans-ciclohexano-1,4-dimetanol.

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

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

Madrid, 30 MAY. 1963

P.A.=

Alfonso de Castro
Por Poder