

24 ABR. 1963

28733



287333

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 WITTEN GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Postfach 107, Witten/Ruhr, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERAMIDAS DE ACIDOS DICARBOXILICOS AROMATICOS".-

De las esteramidas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, carbocíclicos, han adquirido una considerable importancia técnica, por ejemplo, las esteramidas de los ácidos bencenodicarboxílicos, especialmente las esteramidas del ácido tereftálico. Los esteres del ácido N-alcohil-tereftalamídico representan los precursores de los tereftalatos metálicos, importantes como agentes de espesamiento para grasas lubricantes, de los cuales la sal sódica de la monoamida del ácido N-octadecil-tereftálico ha obtenido una importancia especial.



También tienen interés técnico las esteramidas procedentes de diaminas, por ejemplo de la bis(p-carbometoxi benzoil)-etilenodiamina, como materiales de partida para la preparación de productos de policondensación con enlaces éster y amida mixtos.

Para la preparación de tales esteramidas debía partirse hasta ahora de cloruros de esteres alcohólicos del ácido tereftálico, los cuales se hicieron reaccionar por ejemplo como tales, con las aminas correspondientes en presencia de sustancias que fijan ácidos, o aparecieron como productos intermedios en la reacción de monoesteres del ácido tereftálico con aminas primarias y halogenuros de fósforo, en presenciade aminas terciarias.

Aunque recientemente se descubrieron procedimientos económicos para la preparación de los cloruros de monoalcohol esterres del ácido tereftálico, el trabajo con estos cloruros de ácido extraordinariamente corrosivos y reactivos está vinculado a circunstancias especiales y dificultades en cuanto a los aparatos.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener fácilmente con un rendimiento y pureza excelentes, esteramidas de ácidos dicarboxílicos aromáticos, carbocíclicos, con grupos carboxilo en posiciones meta o para, especialmente de los ácidos isoftálico y tereftálico, si se hacen reaccionar los esterres metilarílicos de los ácidos dicarboxílicos con amoníaco o con mono- o diaminas primarias o secundarias, preferentemente en cantidades equivalentes, en disolventes orgánicos inertes, a temperaturas de 0 a 150°C, especialmente de 60 a 100°C.

El resto arilo del éster metilarílico a emplear de

287333



5 acuerdo con la invención, puede proceder de fenoles o naftoles monovalentes, eventualmente sustituidos por uno o varios grupos alcohol o aralcohol, por ejemplo de fenol, - de los cresoles isómeros o de xilenoles, de butilfenoles, de octilfenoles, de bencilfenoles, de beta-naftol, etc.

10 Como materiales de partida para la preparación de -- los esteres metilarílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos a emplear de acuerdo con la invención, -- se consideran los esteres dimetílicos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos y sus productos de sustitución en el núcleo con grupos carboxilo en posiciones - meta o para, cuyos esteres metil-arílicos pueden ser destilados sin descomposición, de manera que sea posible su separación de los esteres dimetílicos sin reaccionar, por --  
15 ejemplo los ácidos isoftálico y tereftálico, los ácidos difenildicarboxílicos y los ácidos isoftálico y tereftálico mono- o bisustituidos en el núcleo, por ejemplo el ácido - 5-cloroisoftálico o los ácidos nitrotereftálicos.

20 Los esteres metil-arílicos pueden prepararse, por -- ejemplo, calentando los esteres dimetílicos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos con cantidades --- equivalentes o con un pequeño exceso de fenol y/o fenoles y/o naftoles sustituidos por uno o varios grupos alcohol y/o aralcohol, en presencia de catalizadores de transesterificación, a temperaturas por encima de 160°C hasta que -  
25 cesase la separación de metanol, y descomponiendo la mezcla de reacción por destilación en pocos esteres dimetílicos y diarílicos sin reaccionar, que vuelven a ser introducidos en una nueva carga de transesterificación, y en los esteres  
30 metil-arílicos de los ácidos dicarboxílicos aromáticos y -



carbocíclicos. Empleando los esteres metil-arílicos prepara-  
dos de acuerdo con el procedimiento descrito, después -  
de la reacción para obtener las esteramidas y después de  
separar las esteramidas, se recuperan los componentes fe-  
nólicos por destilación y cristalización, y se devuelven  
5 a la etapa de transesterificación.

Sorprendentemente, sólo los grupos aril-éster en---  
tran en reacción con la amina, y, de aquí, que se obtenga  
la esteramida con un rendimiento prácticamente cuantitati-  
vo con relación al éster dimetílico transformado, ya que  
10 también el rendimiento en ésteres metil-arílicos de los -  
ácidos dicarboxílicos resulta prácticamente cuantitativo  
con relación al éster dimetílico transformado, mediante -  
la devolución de las fracciones de esteres dimetílicos y -  
15 diarílicos a la etapa de transesterificación.

Como componentes amino pueden emplearse junto al --  
amoníaco, mono- o diaminas primarias y secundarias alifá-  
ticas o aromáticas o heterocíclicas, especialmente las al-  
cohil-aminas primarias de 10 a 18 átomos de carbono, y --  
20 las diaminas primarias simples de 2 a 6 átomos de carbono,  
como la etileno-diamina o la hexametenodiamina.

Las esteramidas preparadas de acuerdo con la inven-  
ción pueden ser utilizadas de una manera conocida, por --  
ejemplo, para la preparación de agentes de espesamiento -  
25 para grasas lubricantes, y también como materiales de par-  
tida para la preparación de productos de policondensación.

Ejemplo 1

Una solución de 25,6 partes en peso de tereftalato -  
30 de metil-fenilo (0,1 moles) en 100 partes en volumen de --

287333



benceno, se calienta hasta ebullición con refrigerante de  
reflujo y se añade una solución de 27,0 partes en peso de  
estearilamina (0,1 moles) en 100 ml de benceno, en porcio  
nes y distribuída a lo largo de 2 horas, hirviendo el di  
solvente continuamente. Después de terminada la adición -  
de la solución de amina, se calienta la carga todavía du  
rante una hora hasta aproximadamente 80°C. Después, se se  
paran por destilación benceno y fenol que se recuperan --  
cuantitativamente. Quedan 42,5 partes en peso de éster me  
tílico del ácido N-octadecil-tereftalamídico (correspon--  
diente al 98,6% de la teoría), punto de fusión = 113 a --  
114°C. Después de recristalizar en acetato de butilo, el  
punto de fusión es de 115 a 116°C. El índice de acidez es  
0, el índice de saponificación 127 (calculado 130), N =  
3,4% (calculado 3,25).

El tereftalato de metil-fenilo empleado se preparó  
de la siguiente manera:

#### Ejemplo 2

750 partes en peso de tereftalato de dimetilo (3,9  
moles aproximadamente) se calientan con 730 partes en pe  
so de fenol (7,8 moles aproximadamente) y 37,5gramos de -  
cabeza de destilación de sal de ácido graso y zinc (2,5%  
en peso aproximadamente del peso de la carga) como catali  
zador, agitando en un matraz equipado con una columna de  
fraccionamiento, mientras se hace circular por el aparato  
una corriente de nitrógeno de 1.300 partes en volumen/mi  
nuto. La corriente de gas de salida pesa por un refrige--  
rante descendente y por un recinto de refrigeración mante  
nido a -50°C. La temperatura de la caldera asciende duran



te la transesterificación, de una manera continua, desde 192°C hasta 220°C. El metanol formado en el transcurso - de la reacción se separa por destilación a temperaturas de hasta 64°C como máximo por la cabeza de la columna. Al cabo de 10 horas se destila la carga a vacío. Después de separar por destilación el fenol y el tereftalato de dimetilo que no han reaccionado, pasan 466 partes en peso de tereftalato de metil-fenilo puro entre los 215 a 230°C y a 11 Torr. El éster funde a 104-105°C. Su índice de acidez asciende a 0,9 y su índice de saponificación a 439 (calculado 437).

Después de separar por destilación el tereftalato de metil-fenilo, quedan 408 partes en peso de tereftalato de difenilo. Se vuelven a emplear en la transesterificación que se describe más abajo. Teniendo en cuenta el tereftalato de dimetilo recuperado (133 partes en peso), el rendimiento en tereftalato de metil-fenilo asciende a 57% de la teoría y en tereftalato de difenilo a 40,5% de la teoría, con relación al tereftalato de dimetilo trans-esterificado.

El residuo de destilación (445,5 partes en peso) que contiene 408 partes en peso de tereftalato de difenilo, se calienta de igual manera con 527 partes en peso de éster dimetílico del ácido tereftálico y con 517 partes en peso de fenol (relación molar 1:2 aproximadamente) durante 10 horas a 198-215°C, separando por destilación el metanol liberado. Después, se destila la carga a vacío. Se obtienen así, después de separar por destilación el fenol y el tereftalato de dimetilo que no han reaccionado, 525 g de tereftalato de metil-fenilo puro, que pasan entre 215 a 230°C



11 Torr. El punto de fusión del éster es de 104 a 105°C; el índice de acidez asciende a 1, el índice de saponificación a 436 (calculado 437).

5 Después de separar por destilación el tereftalato de metil-fenilo, quedan 363 partes en peso de tereftalato de difenilo.

10 Teniendo en cuenta el tereftalato de dimetilo (152 partes en peso) y el tereftalato de difenilo recuperados sin alteración, el rendimiento en tereftalato de metil-fenilo asciende a 98,5% de la teoría, con relación al tereftalato de dimetilo y al tereftalato de difenilo transformados.

### Ejemplo 3

15 Una solución de 20,0 partes en peso de tereftalato de metil-fenilo (0,078 moles) en 100 partes en volumen de xileno, se calientan hasta ebullición en el refrigerante de reflujo, durante 1 hora, después de la adición de 2,35 partes en peso de etileno diamina (0,039 moles). Al 20 enfriar hasta la temperatura ambiente, precipita la bis-(p-carbometoxibenzoil-)etilenodiamina. Se filtra con succión, se lava varias veces con xileno frío, y se seca. El rendimiento asciende a 13,5 partes en peso, que corresponden al 90,0% de la teoría. El índice de acidez de 25 la esteramida es de 0,9 y el índice de saponificación de 296 (calculado 292),  $N = 6,9\%$  (calculado 7,3%). Después de recrystalizar en dimetilformamida, el punto de fusión es de 298 a 300°C.



#### Ejemplo 4

Una solución de 25,6 partes en peso de isoftalato -  
de metil-fenilo (0,1 moles), que se obtiene con rendimien-  
to aproximadamente cuantitativo por transesterificación -  
de isoftalato de dimetilo con fenol según el procedimien-  
to indicado en el Ejemplo 1, se calienta hasta ebullición  
en el refrigerante de reflujo en 100 partes en volumen de  
benceno y se añade en porciones una solución de 27,0 par-  
tes en peso de estearilamina (0,1 moles) en 100 ml de ben-  
ceno, distribuída a lo largo de dos horas, hirviendo el -  
disolvente de una manera continua. Después de terminada -  
la adición de la solución de amina, se calienta la carga  
todavía durante 1 hora, hasta 80°C, aproximadamente. A --  
continuación, se separan por destilación benceno y fenol,  
que se recuperan cuantitativamente. Quedan 42,5 partes en  
peso de éster metílico del ácido N-octadecil-isoftalamídi-  
co (que corresponde a 96,2% de la teoría), punto de fu-  
sión = 95 a 96°C. Después de recristalizar en metanol, el  
punto de fusión queda inalterado. El índice de acidez es  
0 y el índice de saponificación 129 (calculado 130), N =  
= 3,4% (calculado 3,25).

#### Ejemplo 5

Una solución de 51,2 partes en peso de isoftalato -  
de metil-fenilo (0,2 moles) en 100 partes en volumen de -  
benceno, se hace reaccionar como en el Ejemplo 1 con la -  
solución de 31,4 partes en peso de decilamina (0,2 moles)  
en 200 partes en volumen de benceno. Después de separar -  
por destilación el disolvente y el fenol, se obtienen 63,8

287333



partes en peso de éster metílico del ácido N-decil-isoftalamídico, que corresponde a un 100% de la teoría. El punto de fusión después de recristalizar en metanol, es de - 87°C. Índice de acidez = 0, índice de saponificación = 5 = 174,5 (calculado 175,5), % N = 4,5 (calculado 4,4).

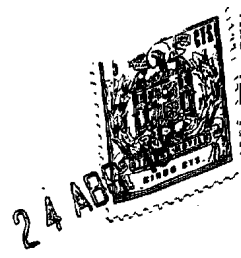
#### Ejemplo 6

Una solución de 51,2 partes en peso de isoftalato de metil-fenilo (0,2 moles) en 100 partes en volumen de - benceno, se hace reaccionar como en el Ejemplo 1, con una 10 solución de 42,6 partes en peso de tetradecilamina (0,2 moles) en 200 partes en volumen de benceno. Después de -- terminada la reacción, se separan por destilación benceno y fenol. Quedan 74,4 partes en peso de éster metílico del 15 ácido N-tetradecilisoftalamídico, que corresponde a un -- 99% de la teoría. La esteramida funde, después de recristalizar en metanol, a 89°C. Índice de acidez = 0,6, índice de saponificación = 144 (calculado 149); % N = 3,75 (calculado 3,7).

20

#### Ejemplo 7

51,2 partes en peso de isoftalato de metil-fenilo - (0,2 moles) se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1, con 62,2 partes en peso de "Fettamin D 20 /22" (Hoechst) en - benceno como disolvente. Después de destilar el benceno y 25 el fenol, quedan 89,7 partes en peso de esteramida de aminas primarias de 20 a 22 átomos de carbono, lo que corresponde a un 95% de la teoría. Después de recristalizar en etanol, el punto de fusión es de 98 a 100,5°C. Índice de 30 acidez = 0,5; índice de saponificación = 116,5 (calculado



118);  $N = 3,3$  (calculado 3,0).

Ejemplo 8

5 En una solución de 27,0 partes en peso de éster metilfenílico del ácido metiltereftálico (0,1 moles) en 150 partes en volumen de benceno, se añade gota a gota, repar-  
10 tida a lo largo de 2 horas, una solución de 15,7 partes - en peso de decilamina (0,1 moles) en 200 partes en volumen de benceno, mientras el disolvente hierve a reflujo de una manera continua. Después de terminada la adición, se sigue  
15 agitando durante 1 hora a 80°C. Seguidamente, se separan - por destilación benceno y fenol. Como residuo quedan 30,7 partes en peso de N-decilamida del éster metílico del ácido metiltereftálico (92% de la teoría), la cual después de  
recristalizar en metanol, funde a 62-66°C. Índice de saponificación = 171 (calculado 169), % N = 4,3 (calculado 4,2).

Ejemplo 9

20 A una solución de 15,3 partes en peso de éster metilfenílico del ácido 2,6-naftalindicarboxílico (0,05 moles) en 200 partes en volumen de benceno, se añade en porciones una solución de 7,85 partes en peso de decilamina (0,05 moles) durante 1 hora, hirviendo el disolvente a reflujo. El  
25 tratamiento tiene lugar como se indica en el Ejemplo 1. -- Después de separar por destilación 4,7 partes en peso de - fenol (calculado 4,7 partes en peso) se obtienen 17,8 partes en peso de N-decilamida del éster metílico del ácido - 2,6-naftalindicarboxílico, que corresponden a un 96% de la  
30 teoría. Después de recristalizar en metanol, el punto de - fusión asciende a 126-127°C.

287333



### Ejemplo 10

16,6 partes en peso de éster metilfenílico del ácido  
4,4'-difenildicarboxílico (0,05 moles) disueltas en 150 --  
partes en volumen de benceno, se hacen reaccionar como se  
describe arriba, con 13,5 partes en peso de octadecil ami-  
na (0,05 moles) disueltas en 150 partes en volumen de ben-  
ceno. Después de separar por destilación el benceno y el -  
fenol, se obtienen 20,3 partes en peso de N-octadecilamida  
del éster metílico del ácido 4,4'-difenildicarboxílico (80%  
de la teoría). El producto en bruto funde a 148-154°C. Des-  
pués de recrystalizar en metil-isobutilcetona, el punto de  
fusión es de 152 a 155°C.

### Ejemplo 11

51,2 partes en peso de tereftalato de metil-fenilo -  
(0,2 moles) se calientan a 130°C durante 5 horas en auto--  
clave, con una solución de 10,2 partes en peso de amoníaco  
(0,6 moles) en 400 partes en peso de dioxano. Enfriando la  
solución precipitan 14,7 partes en peso de éster metílico  
del ácido tereftalamídico, punto de fusión 206°C. El cris-  
talizado se filtra con succión, se evapora el filtrado a -  
sequedad y se disuelve el residuo de la evaporación en 100  
partes en volumen de acetona. Añadiendo 250 partes en volu-  
men de agua precipita una sustancia cristalina e incolora.  
Esta se seca y se eluye con 200 partes en volumen de benci-  
na a su temperatura de ebullición. Quedan otras 2,0 partes  
en peso de éster metílico del ácido tereftalamídico; punto  
de fusión 206°C. De la solución de bencina se recuperan --  
24,6 partes en peso de tereftalato de metilfenilo. P.F. 108



-110°C. Teniendo en cuenta el tereftalato de metilfenilo -  
que no ha reaccionado, el rendimiento en éster metílico --  
del ácido tereftalamídico asciende a un 90% de la teoría.

#### Ejemplo 12

5

A una solución de 25,6 partes en peso de tereftalato  
de metil fenilo en 100 partes en volumen de benceno, se --  
añade gota a gota, en el espacio de 1/2 horas, una solución  
de 8,7 partes en peso de morfolina en 100 partes en volumen  
10 de benceno a 50°C. Seguidamente, se calienta todavía duran-  
te 5 horas a ebullición. Después de separar por destilación  
el benceno y el fenol formado (9 partes en peso) se obtie--  
nen como residuo 23 partes en peso de morfolido del éster -  
metílico del ácido tereftálico, que corresponden a un rendi-  
15 miento de 93%. Después de recrystalizar en acetato de buti-  
lo, se forman laminillas brillantes que funden a 75-75,5°C.

#### Ejemplo 13

A la solución de 25,6 partes en peso de tereftalato -  
20 de metil fenilo en 100 partes en volumen de benceno se aña-  
den gota a gota, a 50°C y en el espacio de 1 hora, 8,5 par-  
tes en peso de piperidina disueltas en 100 partes en volu--  
men de benceno. Seguidamente, se calientan durante 2 horas  
hasta ebullición. Después de separar por destilación a va--  
25 cío el benceno y el fenol formado, quedan 23 partes en peso  
de piperidina del éster metílico del ácido tereftálico, que  
corresponden a un rendimiento de un 93%. Después de recr-  
ystalizar en bencina, el compuesto funde a 69-70°C; contenido  
en nitrógeno 5,33 (calculado 5,65%).



#### Ejemplo 14

5 A la solución de 257,5 partes en peso de tereftalato de metil-fenilo (1,005 moles) en 1000 partes en volumen de xileno, se añade gota a gota, en el espacio de 1 hora, agitando y a 80-100°C, y en una atmósfera de nitrógeno, la solución de 58 partes en peso de hexametilendiamina (0,5 moles) en 600 partes en volumen de benceno. Seguidamente, se calienta todavía durante 5 horas, agitando, a reflujo y bajo nitrógeno hasta ebullición. Ya antes de terminar la adición de la solución de hexametileno diamina, empieza la separación de la esteramida en forma de finas laminillas brillantes. Después de terminada la reacción se enfría bajo nitrógeno y se filtra con succión la esteramida separada por cristalización. Para la purificación se calienta a ebullición por dos veces con 1000 partes en volumen de xileno cada vez y se vuelve a enfriar y a filtrar con succión. -- Después de secar a 120°C se obtienen 208 partes en peso de N,N'-bis(p-carbometoxibenzoil)-hexametilendiamina de punto de fusión 236°C; índice de saponificación 256,5 (calculado 256). El rendimiento en producto puro corresponde a un 94,5% de la teoría.

10

15

20

#### Ejemplo 15

25 A la solución hirviente de 56,3 partes en peso de tereftalato de metil fenilo (0,22 moles) en 120 partes en volumen de xileno, se le añade gota a gota, en el espacio de una hora, bajo una atmósfera de nitrógeno y agitando, la solución de 13,6 partes en peso de p-xilendiamina (0,1 moles) en 40 partes en volumen de benceno. Seguidamente, se

30

287333



calienta a ebullición a reflujo durante todavía 6 horas, -  
separándose por cristalización la esteramida en bonitas --  
laminillas brillantes. Después de terminada la reacción se  
enfria, se filtra con succión el producto cristalino y se -  
5 hierve dos veces brevemente con 200 partes en volumen de -  
xileno cada vez, se enfria de nuevo y se filtra con suc---  
ción. Después del secado se obtienen 43 partes en peso de  
N,N'-bis-(p-carbometoxibenzoil)-p-xililendiamina, que co--  
rresponde a un rendimiento de 93,5%; punto de fusión 261 a  
10 262°C; índice de saponificación 245 (calculado 244).

Ejemplo 16

A una solución de 54 partes en peso de tereftalato de  
metil-m-cresilo (0,2 moles) en 200 partes en volumen de --  
15 benceno, se añade gota a gota, en el espacio de 2 horas, a  
la temperatura de ebullición y agitando, la solución de 31,4  
partes en peso de n-decilamina (0,2 moles) en 200 partes en  
volumen de benceno. Después, se calienta todavía durante 1  
hora hasta ebullición. Después de separar por destilación -  
20 el benceno y el m-cresol liberado (21 partes en peso) que--  
dan como residuo 63 partes en peso (calculadas 63,8) de és-  
ter metílico del ácido N-deciltereftalamídico, el cual fun-  
de a 113-114°C después de recristalización en metanol; índi  
ce de saponificación 175,4 (calculado 176).

25

Ejemplo 17

A la solución de 270 partes en peso (1 mol) de tere-  
ftalato de metil-m-cresilo en 1000 partes en volumen de xi  
leno, se añade bajo atmósfera de nitrógeno, en el espacio  
30 de 1 hora y a 80-100°C, la solución de 58 partes en peso -



(1/2 moles) de hexametilendiamina en 500 partes en volumen de xileno. Seguidamente, se calienta todavía durante 2 horas hasta ebullición. De la solución transparente al principio, precipitan así progresivamente laminillas cristalinas y brillantes. Después de enfriamiento se filtra con succión y se lava otra vez con xileno frío. Se obtienen 191 partes en peso de N,N'-bis(p-carbometoxi-benzoil)-hexametilendiamina, que corresponden a un rendimiento de 88%; punto de fusión 236°C; índice de saponificación 255,5 (calculado 256); contenido en nitrógeno 6,5% (calculado 6,4%). Mediante tratamiento por destilación de las aguas madres de xileno se recuperan 105 partes en peso (calculadas 108) de m-cresol.

#### Ejemplo 18

A una solución hirviente de 31,2 partes en peso (0,1 moles) de éster metil-4-butilo terciario-fenílico del ácido tereftálico en 100 partes en volumen de benceno, se añade gota a gota a la temperatura de ebullición y en el espacio de una hora, la solución de 26,9 partes en peso (0,1 moles) de estearilamina en 100 partes en volumen de benceno. Seguidamente, se calienta la mezcla de reacción a ebullición todavía durante 1 hora. Después de una completa separación por destilación del benceno, se separan por destilación a 2 Torr y a una temperatura de calderín de 160°C, el 4-butilo terciario-fenol formado. Se obtienen 15 partes en peso, que corresponden a un rendimiento cuantitativo. En el residuo quedan 42 partes en peso de éster metílico del ácido N-octadecil-tereftalamídico que corresponden a un rendimiento del 98%. Después de recrystalizar en aceta-



to de butilo, el compuesto funde a 116-117°C.

#### Ejemplo 19

5 A una solución hirviente de 28,4 partes en peso (0,1 moles) de éster metil-o-cresílico del ácido metiltereftálico en 100 partes en volumen de benceno, se añade gota a gota, en el espacio de 1 hora, la solución de 26,9 partes en peso (0,1 moles) de estearilamina en 100 partes en volumen de benceno. Después de terminada la adición, se calienta -  
10 todavía durante 1 hora a ebullición. Después de separar -- completamente por destilación el benceno, se separa por -- destilación a 2 Torr y para una temperatura de calderín de 130°C, el o-cresol formado. En el residuo quedan 44 partes en peso (calculadas 44,5) de éster metílico del ácido N-oc-  
15 tadecil-metiltereftalamídico, el cual después de recristalización en acetato de butilo, funde a 72-74°C; índice de saponificación 127 (calculado 126,5).

#### Ejemplo 20

20 A una solución hirviente de 28,4 partes en peso (0,1 moles) de éster (3,5-dimetilfenil) metílico del ácido iso-ftálico en 100 partes en volumen de benceno, se añaden gota a gota, en el espacio de 1 hora, 8,7 partes en peso --- (0,1 moles) de morfolina en 100 partes en volumen de bence-  
25 no. Seguidamente, se calienta todavía durante 3 horas a -- ebullición. Después de separar el benceno por destilación bajo el vacío producido por una trompa de agua, destilan - en primer lugar, a 0,2 Torr, 12 partes en peso de xileno y seguidamente, de 170 a 175°C, a 0,2 Torr, 24 partes en pe-  
30 so de morfolida del éster metílico del ácido iso-ftálico, -

287333



que corresponden a un rendimiento del 96%. Aceite viscoso. Contenido en nitrógeno 5,1% (Calculado 5,62%).

#### Ejemplo 21

5 Un autoclave de acero VA con una capacidad de 900 -- partes en volumen se carga con 54,0 partes en peso de tereftalato de metil-m-cresilo (0,2 moles), 400 partes en peso de dioxano y 27,5 partes en volumen de amoníaco líquido -- (aproximadamente 1 mol), y se calienta durante 6 horas a --  
10 130-133°C. La presión en él asciende a cerca de 12 atmósferas efectivas. Después de transcurrido el tiempo señalado, se enfría el autoclave y se expande. Se lava el éster metílico del ácido tereftalamídico separado por cristalización de la solución de dioxano en laminillas brillantes e incoloras, se lava con metanol frío y se seca a 120°C. El punto de fusión es de 206°C. El rendimiento asciende a 32,0 --  
15 partes en peso, que corresponden a un 89,5% de la teoría -- con relación al tereftalato de metil-m-cresilo empleado. -- El dioxano, así como el m-cresol separado en la reacción,  
20 se pueden recuperar prácticamente sin pérdida, mediante -- destilación del filtrado.

#### Ejemplo 22

A una solución hirviente de 61,2 partes en peso (0,2  
25 moles) de éster metil-beta-naftílico del ácido tereftálico en 200 partes en volumen de benceno, se añade gota a gota, en el espacio de 2 horas, la solución de 42,6 partes en peso (0,2 moles) de tetradecilamina en 100 partes en volumen de benceno. Después de hervir durante 1 hora, se separa el  
30 benceno por destilación y, seguidamente, se separa la ma--

287333



yor parte del beta-naftol a 0,2 Torr, hasta una temperatura de calderín de 170°C. El residuo se digiere con lejía - de sosa 2N fría para separar las cantidades de beta-naftol todavía adheridas. Quedan 72 partes en peso (correspondientes a 96% de la teoría) de éster metílico del ácido N-tetradecil-tereftalamídico, el cual después de recristalizar en una mezcla de 90 partes en volumen de metanol y 10 partes en volumen de acetato de butilo, funde a 110-111°C; índice de saponificación 147,5 (calculado 149).

10

#### Ejemplo 23

A una solución hirviente de 34,6 partes en peso (0,1 moles) de éster metil-bencilfenílico del ácido isoftálico en 100 partes en volumen de benceno, se añade gota a gota, en el espacio de 1 hora, la solución de 24,1 partes en peso (0,1 moles) de hexadecilamina en 100 partes en volumen de benceno. Seguidamente, se agita otra vez durante 1 hora a la temperatura de ebullición. Después de separar por destilación el disolvente, se destila, a 0,2 Torr y hasta una temperatura de calderín de 190°C, el bencilfenol liberado. Del residuo se obtienen, después de recristalizar en metanol, 32 partes en peso (80% de la teoría) de éster metílico del ácido N-hexadecil-isoftalamídico, de punto de fusión 91-92°C.

25

#### Ejemplo 24

54 partes en peso (0,2 moles) de éster metil-m-cresílico del ácido tereftálico y 18,6 partes en peso (0,2 moles) de anilina, se calientan a 130-140°C y durante 8 horas, en 27 partes en peso de xileno seco. Después de enfriar

30



miento, se filtra con succión la anilida del éster metílico del ácido tereftálico y se lava con algo de xileno. Mediante tratamiento por destilación del filtrado, se puede recuperar el cresol liberado. La anilida del éster metílico funde, después de recristalización en xileno, a 193°C, que corresponde a los datos de la bibliografía. Como indica la completa solubilidad del producto en bruto en xileno hirviente, no se forma ninguna dianilida; rendimiento 40 - gramos de producto puro, que corresponden a un 78% de la -  
10 teoría.

#### Ejemplo 25

2,7 partes en peso de éster metilfenílico del ácido 2,5-diclorotereftálico (0,0083 moles) y 2,3 partes en peso de octadecilamina (0,0085 moles) se calientan a 80°C, durante 1 hora, en 25 partes en volumen de benceno. Enfriando la solución hasta 0°C, precipita la N-octadecilamida -- del éster metílico del ácido diclorotereftálico en cristales incoloros. El cristalizado se filtra con succión, se -  
15 lava con poca cantidad de benceno frío y se seca. El punto de fusión del producto en bruto es de 96°C. Se recristaliza en una mezcla de 10 partes en volumen de acetato de butilo y 5 partes en volumen de metanol. Se obtienen 3,1 partes en peso de N-octadecilamida del éster metílico del ácido 2,5-diclorotereftálico, que corresponden a un 75% de la  
25 teoría. El punto de fusión asciende a 99,5-100°C. Índice de saponificación = 110,3 (calculado 112) % Cl = 14,0 (calculado 14,1).

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en la República Federal Alemana, con fecha 7 de julio de 1962  
30



bajo el número C 27.407 IVb/12 o y con fecha 16 de enero -  
 de 1963, bajo el número C. 28.916 IVb/12 o , se acoge a --  
 los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
 Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se pre-  
 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente -  
 10 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
 tes:

12. - Procedimiento para la preparación de esterami-  
 das de ácidos dicarboxílicos aromáticos, carbocíclicos, --  
 con grupos carboxilo en posiciones meta y para, especialmen-  
 15 te de los ácidos isoftálico y tereftálico, caracterizado -  
 por que se hacen reaccionar los esteres metil arílicos de  
 los ácidos dicarboxílicos aromáticos, carbocíclicos, con -  
 amoniaco o mono- o diaminas primarias o secundarias, prefe-  
 rentemente en cantidades equivalentes, en disolventes orgá-  
 20 nicos inertes, preferentemente hidrocarburos aromáticos, a  
 temperaturas de 0 a 150°C, especialmente a 60-100°C.

22. - Procedimiento según el punto 1, caracterizado  
 por que como material de partida se utilizan esteres metil  
 arílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos carbocíclicos,  
 25 que se obtienen por reacción de los esteres dimetílicos de  
 los ácidos mencionados con cantidades equivalentes o en ex-  
 ceso de fenol y/o fenoles y/o naftoles sustituidos por uno  
 o varios grupos alcohol y/o aralcohol, en presencia de -  
 catalizadores de transesterificación, a temperaturas por -  
 30 encima de 160°C hasta la separación de la cantidad de meta

207333



nol calculada, y por tratamiento por destilación de la mezcla de reacción.

32. - Procedimiento para la preparación de esteramidas de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

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

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24 ABR. 1963

P.A.

Alberto de Elizalde  
Perkins

287333