

PATENTE DE INVENCION

14 SEP.



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACIDO CICLOPENTANOTETRA-
CARBOXILICO 1-CIS, 2-CIS, 3-CIS, 4-CIS".

Solicitante SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, de nacionalidad
francesa, residente en 9 Avenue Percier, PARIS 8^e
(Seine), Francia.

La presente invención se refiere a un nuevo pro-
cedimiento de fabricación y de purificación de ácido
ciclopentanotetracarboxílico 1-cis, 2-cis, 3-cis, 4-cis
(C.P.T.A.) y de su dianhidrido (C.P.D.A.) por oxidación
nitríca de anhídrido endo-metilen-3,6 tetrahidro-1,2,3,6

5.



14 SEP. 1968

ftálico (A.M.P.) o del ácido correspondiente. Se refiere también a los productos obtenidos por este procedimiento.

5. La obtención del C.P.T.A. por oxidación nítrica del A.M.P. (producto de adición entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno) se conoce desde los trabajos de Alder.

10. A partir de las técnicas del arte anterior, la oxidación nítrica se efectúa bien a temperatura ambiente (con un ácido nítrico muy concentrado), lo que exige duraciones de reacción muy prolongadas, por lo menos de una semana, bien a temperaturas del orden de 60°C. Durante duraciones relativamente muy cortas (no sobrepasando en total, por ejemplo, tres horas y media) (con un ácido nítrico mantenido a una concentración del 60%). En este último caso, el producto obtenido es relativamente impuro y
15. difícilmente purificable por recristalización, en los ácidos carboxílicos acuosos, por ejemplo. Tales técnicas no permiten más que recuperar de forma simple y económica los productos intermedios de oxidación nítrica. Finalmente, la recuperación del disolvente de recristalización es una operación costosa.
20.

25. La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del C.P.T.A. y del C.P.D.A. a partir del A.M.P. (o del ácido correspondiente), procedimiento caracterizado por los puntos siguientes, que pueden tomarse aisladamente o en cualquier combinación técnicamente realizable:

30. a) La duración de la reacción es superior a 12 horas y preferentemente está comprendida entre 24 y 48 horas para una temperatura de reacción comprendida entre 30 y 60°C., preferentemente entre 40 y 45°C., y una concentra-



ción nítrica comprendida entre 60 y 75% y preferentemente entre 65 y 70%.

5. b) La relación molar del ácido nítrico a A.M.P. (ó al ácido correspondiente) está comprendida entre 10 y 20 y preferentemente entre 10 y 15.

c) Los cristales de C.P.T.A., separados de su licor-madre residual, se lavan con ácido nítrico fresco, de concentración comprendida entre 50 y 75% y preferentemente entre 65 y 70%.

10. d) Este ácido nítrico, que ha servido para el lavado, se utiliza en la oxidación de una nueva cantidad de A.M.P.

15. e) Los licores-madres residuales de la oxidación nítrica se reciclan al estado de oxidación nítrica después de su enriquecimiento hasta la concentración primitiva de ácido nítrico por destilación de agua.

20. f) Esta destilación se hace bajo presión reducida, preferentemente inferior a 25 mm de mercurio, la temperatura del baño o del fluido de calefacción permanece inferior a 80°C.

25. El conjunto de estas medidas permite obtener, con un rendimiento del orden de 80 a 85%, un C.P.T.A. que contiene después de secado, menos de 300 p.p.m. de nitrógeno y que permite, en particular, preparar ésteres muy poco coloreados.

30. El ácido así obtenido puede utilizarse, contrariamente a los ácidos preparados según las técnicas anteriores, sin otra purificación, para preparar un C.P.D.A. de calidad satisfactoria, que contiene, en particular, menos de 100 p.p.m. de nitrógeno. Era conocido efectuar esta



5. reacción por medio de un gran exceso de anhídrido acético. La solicitante ha descubierto que esta preparación se efectue ventajosamente tratando una molécula de C.P.T.A. entre 100° y 140° C y preferentemente entre 110° y 120° C por cada 2 a 4 moléculas y preferentemente 2 a 3 moléculas, más particularmente con 2 a 2,2 moléculas de anhídrido acético. La utilización de tales proporciones de anhídrido acético, que corresponde esencialmente a la cantidad estequiométrica, hace inútil la recuperación del anhídrido acético, transformándose este, casi cuantitativamente, a ácido. Es conocido que la anhidridación es en general una reacción de equilibrio. Sin embargo, en el caso de la fabricación del anhídrido ciclopentano-tetracarboxílico, se ha encontrado que el rendimiento era casi cuantitativo incluso utilizando las cantidades de anhídrido acético indicadas anteriormente.

10. El C.P.T.A. obtenido según el procedimiento de la presente invención conviene en la mayor parte de las aplicaciones conocidas para este producto sin tratamiento suplementario.

20. Si, sin embargo, se deseara un C.P.T.A. particularmente puro, se puede purificar ventajosamente el C.P.T.A. obtenido como se ha descrito anteriormente por recristalización a partir de su solución acuosa. Esta recristalización se hace ventajosamente por reciclaje de las aguas madres de recristalización después de haber sustraído una proporción del 1 al 25% que se reenvía al estadio de la concentración de los licores-madres residuales de la oxidación nítrica, lo que evita a las aguas-madres de recristalización enriquecerse en impurezas. Se ha comprobado que el ácido restante



14 SEP. 1900

en los licores-madres de concentración no sufre una degradación apreciable.

Los ejemplos siguientes ilustran estas diferentes etapas de la invención, sin limitarla en modo alguno.

5.

EJEMPLO 1

1,23 Kg de A.M.P. se añaden progresivamente a la solución nítrica compuesta de 5,6 l. de licores de concentración titulada al 65% de ácido nítrico y de 3,2 l. de licores de lavado procedentes de un ensayo precedente. La temperatura de la reacción se mantiene a 40° durante 48 horas. El caldo cristalino obtenido se escurre después se lava con 3 l. de NO_3H al 70% fresco, para dar aguas de lavado (3,2 l.) y cristales húmedos. Este lavado se efectúa ventajosamente en dos otras veces.

15.

El C.P.T.A. húmedo se seca entonces en el secador rotativo, bajo un vacío de 16 mm de mercurio para una temperatura del baño de aceite de 70°, para dar 1,5 Kg (Rendimiento 82%) de C.P.T.A., identificado por su aspecto infra-rojo, su punto de fusión y por cromatografía sobre capa delgada, y que contiene menos de 300 p.p.m. de nitrógeno en el análisis elemental.

20.

Los licores-madres (6,7 l.) de escurrido se concentran por destilación bajo presión reducida (20 mm. de mercurio), la temperatura del baño-maria no sobrepasa los 80°C para dar 1,1 l. de agua acidulada (3 N) y 5,6 l. de licores concentrados (reciclados en el ensayo siguiente por ejemplo).

25.

EJEMPLO 2

1,48 kg de C.P.T.A. con 300 p.p.m. de nitrógeno se añaden a 1,34 kg de anhídrido acético mantenido a 110°C

30.

14 SEP. 

bajo fuerte agitación. Se mantiene la agitación 1 hora después de finalizada la adición. Después de enfriar los cristales se escurren y se lavan con ácido acético (400 ml.).

5. Los cristales se secan en un secador rotativo para dar 1,2 kg (rendimiento 95%) de C.P. D.A. seco y blanco que se funde a 215-216°C (tubo capilar) y que presenta un porcentaje de nitrógeno inferior a 100 p.p.m.

10. La clarificación de los licores acéticos de coloración amarillo claro (licores madres + licores de lavado) dan 1,670 ml. de ácido acético exento de nitrógeno (% N 100 p.p.m.) y 35 g. de residuo que contiene 1,3% de nitrógeno.

EJEMPLO 3

15. A 4,5 l. de solución acuosa saturada de C.P.T.A. preparada como se indica en el ejemplo 1 se añade a temperatura ambiente 2 kg de C.P.T.A. preparado del mismo modo y que contiene 300 p.p.m. de nitrógeno. Después de disolución a 70°C, cristalización por refrigeración a 15°C, escurrecido, lavado por una solución saturada de C.P.T.A. puro y recristalizada procedente de una operación precedente y secado en el secadero rotativo, se obtienen 1,7 kg de C.P.T.A. recristalizado, que contiene menos de 100 p.p.m. de nitrógeno y que permite obtener ésteres muy poco coloreados.

20. Se procede a separar 0,4 l. de las aguas de recristalización y se envía al estadio de concentración de los licores-madre de la oxidación nítrica, mientras que el resto (3,6 l) se añade a las aguas de lavado (0,91 l.) y se recicla al estadio de la recristalización.

30.



N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 121.057 de 14 de Septiembre de 1967, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento de fabricación de ácido ciclopentanotetracarboxílico 1-cis, 2-cis, 3-cis, 4-cis", caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

1.º.- Procedimiento de fabricación de ácido ciclopentanotetracarboxílico 1-cis, 2-cis, 3-cis, 4-cis, caracterizado porque comprende la oxidación nítrica del anhídrido o del ácido endo-metileno-3,6-tetra-hidro-1,2,3,6-ftálico, durante un periodo de tiempo de reacción superior a 12 horas y preferentemente comprendido entre 24 y 48 horas, con una temperatura de reacción comprendida entre 30 y 60°C, preferentemente entre 40 y 45°C y una concentración nítrica comprendida entre 60 y 75% y preferentemente entre 65 y 70% estando comprendida la relación molar entre el ácido nítrico y el anhídrido o el ácido endo-metileno-3,6-tetra-hidro-1,2,3,6 ftálico entre 10 y 20 y de preferencia entre 10 y 15; separar los cristales de ácido ciclopentanotetracarboxílico de sus licores-madre residuales, se lavan con ácido nítrico fresco, de concentración comprendida entre 50 y 75%

20.

25.

30.



5. y preferentemente entre 65 y 70%; utilizar el ácido nítrico que ha servido para el lavado, para la oxidación de una nueva cantidad de anhídrido o de ácido endometileno-3,6-tetrahidro-1,2,3,6 ftálico; reciclar los licores-madre residuales de oxidación nítrica al estadio de oxidación nítrica después de llevar la riqueza del ácido nítrico a su concentración inicial por destilación del agua bajo presión reducida con una temperatura del baño o del fluido de calefacción que permanece inferior al 80°C.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido ciclopentano tetracarboxílico se purifica por recristalización a partir de su solución acuosa.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque esta recristalización se efectúa por reciclaje de las aguas-madres de recristalización después de haber retirado una proporción de 1 a 25%.
20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido ciclopentano-tetracarboxílico 1-cis, 2-cis, 3-cis, 4-cis se somete a la acción del anhídrido acético entre 100 y 140°C y preferentemente entre 110 y 120°C estando comprendida la relación molar entre el anhídrido acético y el ácido ciclopentano-tetracarboxílico entre 2 y 4 y preferentemente entre 2 y 3, mas particularmente entre 2 y 2,2.
25. 5ª.- "Procedimiento de fabricación de ácido ciclopentanotetracarboxílico 1-cis, 2-cis, 3-cis, 4-cis",



tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 SEP. 1968

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES,

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz