

377880
PATENTE DE INVENCION

O.S. 25 058/261/551

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
Clase C 07
Subclase C



377880

Memoria Descriptiva

sobre

Procedimiento para la obtención de ácido o-benzoilbenzoico, por oxidación de indanos.

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en:
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido o-benzoilbenzoico por oxidación de indanos con ácido nítrico y/o con compuestos de cromo-VI.

5.

En Ullmanns Encyklopädie der technischen

377880



-2-

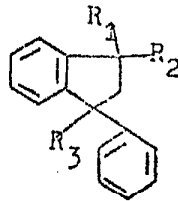
5. Chemie, tomo 3º, pág. 660 se describe que el anhídrido ftálico y el benceno se pueden hacer reaccionar en presencia de cloruro de aluminio, según una reacción de Friedel-Crafts, a ácido o-benzoilbenzónico. El inconveniente de este procedimiento consiste en el consumo económicamente alto de catalizador.

10. También en la oxidación de 1-metil-3-fenil-indano con ácido crómico se forma el ácido o-benzoilbenzoico, pero solo en un rendimiento insatisfactorio y en mezcla con una elevada proporción de productos secundarios, por ejemplo o-acetilbenzofenona (Journal of Organic Chemistry, tomo 19 (1954), págs. 17 y s.; Journal of the American Chemical Society, tomo 72 (1950), págs. 4918 y s.). Este resultado se explica, por lo menos en parte, por la influencia del agente de oxidación sobre el ácido o-benzoilbenzónico formado. Si el ácido o-benzoilbenzónico se hace oxidar bajo las condiciones de dicho procedimiento entonces se recupera solo un 45% de producto de partida sin convertir, la parte principal es por lo tanto destruida por el medio de oxidación (J. Am. Chem. Soc., loc. cit. pág. 4920). Si se parte de 1,1,3-trimetil-3-fenil-indano, como producto de partida, entonces se ha de modificar el proceso de oxidación, pero también este proceso modificado suministra unos rendimientos moderados en ácido o-benzoilbenzónico y una elevada proporción de o-acetilbenzofenona (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, tomo 90 (1957), págs. 1208 y s.).
- 15.
- 25.

30. Se ha descubierto ahora que el ácido o-benzoilbenzoico se puede obtener ventajosamente por



oxidación de indanos, si los indanos de fórmula general:



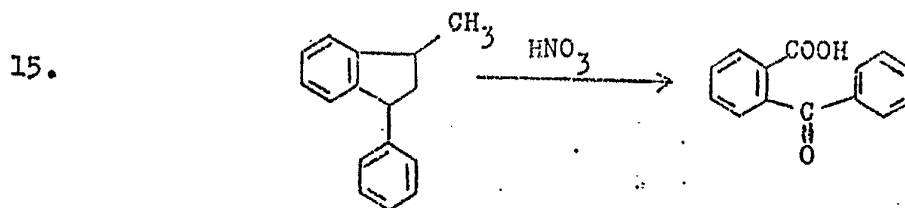
1

5.

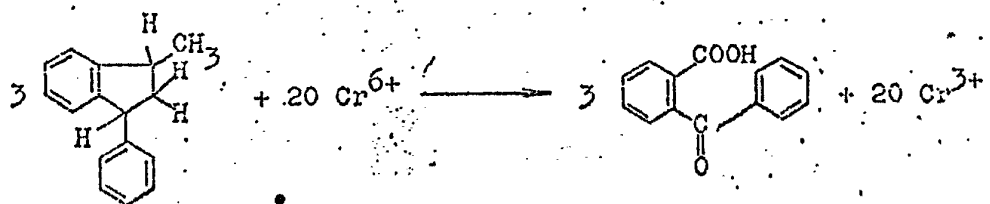
en la que R_1 , R_2 , R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, significan cada una un resto alquilo, R_1 y/o R_3 además pueden representar cada una un átomo de hidrógeno, se oxidan con ácido nítrico y/o con compuestos de cromo-VI.

10.

La reacción se puede representar, en el caso de emplear 1-metil-3-fenil-indano, mediante las siguientes fórmulas:



20



25.

En comparación con los procedimientos conocidos, el procedimiento de la presente invención proporciona en forma sencilla y económica el ácido o-benzoilbenzónico en mejor rendimiento y en una pureza muy elevada y sin la formación de cantidades esenciales de o-acetilbenzofenona. Estos resultados tan

377880

-4-



5. ventajosos resultan sorprendentes a la vista del actual estado de la técnica, pues debido al empleo, por ejemplo, de ácido nítrico, hubiese sido de esperar una proporción esencial, adicional, de compuestos nitrados. Al emplear cantidades más reducidas de agente de oxidación hubiese sido de temer la formación de una proporción esencial, adicional, de productos secundarios incompletamente oxidados, por ejemplo o-acetilbenzofenona.
10. Los indanos empleados como productos de partida se pueden obtener por dimerización de estirenos insustituídos o sustituidos, por ejemplo, según los procedimientos descritos en las publicaciones antes mencionadas o en Rabjohn, Organic Syntheses, Collective Volume IV (John Wiley Inc., New York 1963), págs. 665 y s. Indanos I preferentes son aquellos en cuya fórmula R_1, R_2, R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, significa cada uno un resto alquilo con 1 a 8, especialmente 1 a 4 átomos de carbono, R_1 y/o R_3 además, también pueden designar cada una un átomo de hidrógeno.
15. Indanos I adecuados son, por ejemplo el 1-metil-, 1,3-dimetil-, 1,1,3-trimetil-, 1-propil-, 1-isobutil-3-fenil-indano.
20. La reacción se efectúa por regla general a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C, preferentemente con ácido nítrico entre 110 y 230°C, con compuestos de cromo-VI y en caso dado ácido nítrico, entre 90 y 110°C.
25. Se trabaja sin presión o bajo presión, por ejemplo, a una presión de hasta 100 atmósferas, por lo general a la presión que se presenta bajo las condicio-
- 30.



nes de reacción. La reacción se puede realizar en forma continua o discontinua.

5. El producto de partida I se hace reaccionar con ácido nítrico en cantidades estequiométricas ó en exceso, preferentemente en una proporción molar de 1 mol de producto de partida I por 3 a 30, especialmente 3 a 20 moles de ácido nítrico. Por lo general se emplean para la oxidación soluciones acuosas del ácido nítrico con un 2 a un 50%, preferentemente de un 5 a un 40%, especialmente de un 5 a un 30% en peso de ácido nítrico.

10. La concentración y la cantidad de ácido nítrico óptimas para una temperatura determinada se calculan fácilmente mediante ensayos previos.

15. La reacción se puede realizar como sigue: una mezcla de producto de partida I y ácido nítrico, de la concentración antes mencionada, se mantiene en un recipiente de presión durante unas 1/4 a 2 horas a la temperatura y a la presión de reacción. Después se enfría la mezcla de reacción. De ella se puede aislar el producto final en la forma usual, por ejemplo, por filtración o decantación, por regla general se seguirá sin embargo elaborando el producto final sin separación.

20. Por lo general se reaccionará el producto de partida I con compuestos de cromo-VI en menos de 1,5 veces, preferentemente en menos de 1,15 veces, especialmente en 0,1 hasta 1,1 veces la cantidad estequiométrica, referido al producto de partida I.

25. Como compuestos de cromo-VI entran en consideración: los ácidos mono- y policrómicos, por ejem-
- 30.

377880

-6-



plo, los ácidos di-, tri-, tetracrómicos, así como sus anhídridos y sales.

5. Como sales se emplean ventajosamente los cromatos y dicromatos alcalinos y alcalino-térreos, especialmente el cromato o bien el dicromato sódico o potásico.

10. Por regla general se efectuará la reacción, en el caso de emplear . . . compuestos de cromo-VI como agentes de oxidación, en presencia de un disolvente, tales como ácidos orgánicos, preferentemente inorgánicos. Ventajosamente se emplea ácido sulfúrico, convenientemente en forma de una solución acuosa al 10-80% en peso, y/o ácido nítrico, convenientemente en forma de una solución acuosa al 10 - 65% en peso. Si se emplean ácidos orgánicos, por ejemplo, ácidos alcanocarboxílicos, tales como ácido acético y ácido propiónico, entonces se obtienen unos rendimientos en producto final más reducidos. Por lo general, la reacción se efectúa en una proporción de 1,5 a 50 moles de ácido sulfúrico (calculado 100%) por cada mol de compuesto de cromo VI.
- 15.
- 20.

En una forma de ejecución preferente del procedimiento se emplea ácido nítrico como agente de oxidación que actúa en combinación con el compuesto de cromo VI.

25. Por ejemplo, se emplea simultáneamente con el ácido nítrico un dicromato alcalino en una cantidad que asciende como mínimo a un 10% de la cantidad estequiométricamente necesaria para la oxidación. Como dicromato alcalino se emplea convenientemente dicromato sódico ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por sus condiciones de solubilidad más
- 30.

377880

-7-



favorables.

- Sorprendentemente se puede reducir en medida considerable la cantidad de compuesto de cromo VI en el caso de tales oxidaciones combinadas sin que se obtengan rendimientos peores en producto final. La oxidación combinada preferente ofrece por lo tanto especiales ventajas económicas. En comparación con los procedimientos conocidos se presentan ventajas debidas a una duración de la reacción mas breve y a rendimientos mejorados. Ventajosamente se emplean de 3 a 50 moles de ácido nítrico (calculado 100%) por cada mol de compuesto de cromo VI y de 0,1 a 1,1 veces, preferentemente 0,1 a 0,3 veces la cantidad estequiométrica de compuesto de cromo VI, referido al producto de partida I.

- La reacción se puede realizar como sigue:
Una mezcla de producto de partida I, compuesto de cromo VI y ácido nítrico de la concentración antes mencionada se mantiene durante unas 2 a 8 horas a la temperatura de reacción. Ventajosamente se parte...
... el producto de partida I y ... ácido nítrico o bien ... ácido sulfúrico y se agrega entonces, en porciones, el compuesto de cromo VI en el ácido correspondiente, en el transcurso de 0,2 a 4 horas. Después se enfría la mezcla de reacción. De esta se puede aislar el producto final en la forma usual, por ejemplo, por filtración o decantación.

- El compuesto que se obtiene según el procedimiento de la invención es un valioso producto de partida para numerosas síntesis (véase por ejemplo, Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, tomo 3,

377880



-8-

- páginas 660 y s.). Es de especial importancia como producto de partida para la obtención de antraquinona. El procedimiento según la presente invención abre un camino sencillo para la obtención de antraquinona partiendo del económico estireno. En ausencia de compuestos de cromo-VI se cicliza ventajosamente el ácido o-benzoilbenzoico después de retirar el ácido nítrico de la mezcla de reacción que se obtiene según el procedimiento de la invención. El rendimiento en ácido o-benzoilbenzoico se obtiene por lo tanto exactamente del rendimiento en antraquinona.
- 5.
- 10.

- Mediante reacción con glicerina bajo condiciones reductoras (Annali di Chimica Applicata, tomo 22 (1932), págs. 691 y s.) se obtiene un ulterior producto de partida para colorantes, la benzantrona.
- 15.

Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes significan partes en peso. Se relacionan con las partes en volumen como el kilogramo con el litro.

Ejemplo 1 -

20. En un autoclave se oxidan, a 220°C, 6 partes de 1-metil-3-fenil-indano (al 94%) con 47 partes de ácido nítrico al 30%, durante una hora. Después de enfriar se retira la presión del autoclave, la fase acuosa se separa por decantación. La fase orgánica que queda en el autoclave se disuelve con lejía sódica diluída y acidificando cuidadosamente bajo enfriamiento se precipita el ácido o-benzoilbenzoico.
25. Rendimiento: 3 partes = 48,8% de la teoría.
- P.f. después de recrystalizar en benceno/ciclohexano
30. 125 - 126°C.



Ejemplo 2 -

Análogamente al ejemplo 1 se efectúa la reacción con 70,5 partes de ácido nítrico al 20%.

Rendimiento: 3,2 partes = 52% de la teoría.

5. Ejemplo 3 -

Análogamente al ejemplo 2 se efectúa la reacción a una temperatura de 200°. El ácido o-benzoilbenzoico obtenido se cicliza, en 40 partes de ácido sulfúrico al 100%, durante 1 hora a 150°C, a antraquinona.

10. Vertiendo en hielo/agua se precipita la antraquinona, se separa por succión, se calienta en lejía sódica diluída, caliente, se separa por succión y se lava hasta neutralidad con agua.

Rendimiento: 3,5 partes de antraquinona (62% de la teoría).

15.

Ejemplo 4 -

Análogamente al ejemplo 1 se efectúa la reacción a 160°C.

Rendimiento: 4,8 partes de ácido o-benzoilbenzoico (78,2% de la teoría).

20.

Ejemplo 5 -

Análogamente al ejemplo 1 se efectúa la reacción a 170°C.

Rendimiento: 4,9 partes de ácido o-benzoilbenzoico (79,8% de la teoría).

25.

Ejemplo 6 -

En un autoclave se oxidan 2,7 partes de 1-metil-3-fenil-indano (al 99%), a 220°C, con 120 partes de ácido nítrico (al 5%), durante 1 hora. La elaboración se realiza como en el ejemplo 1.

30.

377880



1310

-10-

Rendimiento: 1,8 partes de ácido o-benzoilbenzoico
(61,2% de la teoría).

Ejemplo 7 -

5. 6 partes de 1,3,3-trimetil-1-fenil-indano se oxidan análogamente al ejemplo 1 con 80 partes de ácido nítrico al 30%.

Rendimiento: 4,1 partes de ácido o-benzoilbenzoico
(71,2% de la teoría).

Ejemplo 8 -

10. En un autoclave se oxidan 6 partes de 1-metil-3-fenil-indano (al 94%) con 56,5 partes de ácido nítrico (al 25%), durante 1 hora a 170°C. La elaboración se efectúa igual que en el ejemplo 1.
Rendimiento: 4,8 partes de ácido o-benzoilbenzoico
15. (78,2% de la teoría).

Ejemplo 9 -

- 6 partes de 1-metil-3-fenil-indano (al 94%) y 94 partes de ácido nítrico (al 40%) se agitan en un aparato provisto de agitador durante 4 horas a temperatura de reflujo. Después de enfriar se separa la fase acuosa por decantación, después se mantiene la mezcla con 40 partes de ácido sulfúrico al 100% durante una hora a 150°C. Después de elaborar de forma similar al ejemplo 2, se obtienen 3,8 partes de antraquinona
20. (66% de la teoría).
25.

Ejemplo 10 -

- En una mezcla de 20 partes de 1-metil-3-fenilindano y 60 partes de ácido sulfúrico (40% en peso) se vierte durante 4 horas a 100-105°C una mezcla de 70 partes de óxido de cromo-VI y 380 partes de ácido
30.



- sulfúrico (40% en peso). A continuación se mantiene la mezcla, bajo buena agitación, durante 4 horas a 100-105°C, después se enfría, se diluye con 400 partes de agua y la mezcla se aspira. El producto filtrado se introduce en 1000 partes de lejía sódica I-N, la mezcla se calienta a 100°C y se filtra. El filtrado se acidifica precipitándose el producto final. Se obtienen 20 partes de ácido o-benzoilbenzoico (92% de la teoría). P.f. 120° (en benceno/ciclohexano).

10. Ejemplo 11 -

- En una mezcla de 20 partes de 1-metil-3-fenilindano y 100 partes de ácido nítrico (40% en peso) se vierte, en el plazo de 5 horas a 100-105°, una mezcla de 20 partes de dicromato sódico y 350 partes de ácido nítrico (40% en peso). A continuación se mantiene la mezcla bajo buena agitación durante 4 horas a 100-105° después se filtra, se diluye con 400 partes de agua y la mezcla se separa por succión. El producto de filtración se introduce en 1000 partes de lejía sódica I-N, la mezcla se calienta a 100°C y se filtra. El filtrado se acidifica con lo que se precipita el producto final. Se obtienen 20,8 partes (95% de la teoría) de ácido o-benzoilbenzoico.

Ejemplo 12 -

25. La reacción se efectúa análogamente al ejemplo 11, con ácido nítrico al 20% en peso. Se obtienen 16,4 partes de ácido o-benzoilbenzoico (75% de la teoría).

Ejemplo 13 -

30. La reacción se efectúa similarmente al ejem-

377880



-12-

plo 11, con 10 partes de dicromato sódico.

Rendimiento: 16,1 partes de ácido o-benzoilbenzoico (74% de la teoría).

Ejemplo 14 -

5. En un recipiente provisto de agitador, se mezclan 5,0 partes de 1-metil-3-fenilindeno con 22 partes en volumen de ácido nítrico al 25% y bajo reflujo se calienta hasta hervir. Después se agregan, en el transcurso de $3\frac{1}{2}$ horas, una solución de 8,5 partes de
10. dicromato sódico, en 90 partes en volumen de ácido nítrico al 25%. Se agita a continuación durante $3\frac{1}{2}$ horas con un agitador rápido con turbina y toda la mezcla de reacción se vierte en abundante agua. El día siguiente se filtra en vacío, el ácido o-benzoilbenzoico
15. en bruto se disuelve en lejía sódica 2-N bajo calor, se filtra bajo adición de algo de carbón animal y el filtrado se acidifica con ácido clorhídrico diluido. Después de esperar algún tiempo se aspira el precipitado obtenido, se lava ulteriormente con agua y se se-
20. ca. Se obtienen así 4,9 partes de ácido o-benzoilbenzoico de p.f. 100 - 116°C (inexacto). Para determinar el contenido se calienta el compuesto obtenido con ácido sulfúrico altamente concentrado a 145°C. Después de la elaboración se obtienen 3,7 partes de antraquinona de
25. punto de fusión 282-284°C.

Ejemplo 15 -

- Se sigue el mismo procedimiento de trabajo que en el ejemplo 14, pero la cantidad de dicromato sódico se aumenta a 23,0 partes. La elaboración como
30. en el ejemplo 14 da 4,7 partes de ácido o-benzoilbenzoico



co de punto de fusión 97 - 118° (inexacto). La determinación del contenido por cierre de anillo con ácido sulfúrico concentrado da 3,5 partes de antraquinona de p.f. 282-285°C.

5. Ejemplo 16 -

Trabajando por lo demás en igual forma como en el ejemplo 14; se emplearon solamente 2,3 partes de dicromato sódico. Elaborando por lo demás en igual forma se obtienen 4,9 partes de ácido o-benzoilbenzoico en bruto del que, por cierre de anillo con ácido sulfúrico concentrado, se obtienen 3,4 partes de antraquinona del p.f. 281-286°C.

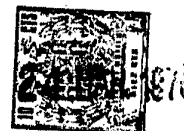
N O T A

15. 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 se refiere a solicitudes de patente presentadas en Alemania con las fechas y números siguientes: de 26 de marzo de 1969, nº P 1915 385.6, de 14 de junio de 1969, nº P 1930 377.6 de 4 de julio de 1969, nº P 1934 086, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de ácido o-benzoilbenzoico por oxidación de indenos; caracterizándose por lo siguiente:

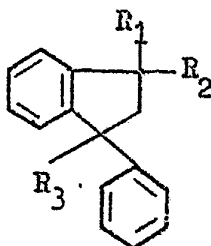
20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ácido

25.  30.

377880
- 14 -



o-benzoilbenzoico, por oxidación de indanos, caracterizado porque indanos de fórmula general:



I

10. en la que R_1 , R_2 , R_3 que pueden ser iguales ó diferentes, significan cada una un resto alquilo, R_1 y/o R_3 además pueden significar también cada una un átomo de hidrógeno, se hacen oxidar con ácido nítrico y/o compuestos de cromo VI.

15. 2ª.- Procedimiento para la obtención de ácido o-benzoilbenzoico por oxidación de indanos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, 24 MAR 1970

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACCEDO Y MODEI
D. D. Firmado: F. Hernández Rada