

REGISTRO DE PATENTES  
CLASIFICACION  
CLAS. 007  
SUBCLAS. C



382482

382482

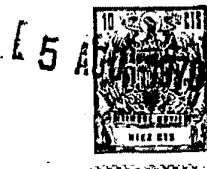
P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister  
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en  
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:  
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO DE ACIDO BETA-  
ACETOXIPIVALINICO".

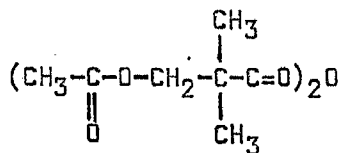
-----  
Memoria descriptiva

Constituye el objeto de la presente invención un  
procedimiento para la obtención de anhídrido de ácido be-  
ta-acetoxipivalínico, nuevo compuesto definido con la fór-  
mula



382482

5



10

que ofrece ventajas especiales como substancia inicial para la obtención de la alfa, alfa-dimetilpropiolactona - pivalo lactona - monómero importante que puede ser polimerizado en polipivalolactona, valiosa materia sintética.

15

Ahora bien, se ha hallado un procedimiento para - la obtención de anhídrido de ácido beta-acetoxipivalínico, caracterizado por el hecho de transformarse ácido beta-ace toxipivalínico con un exceso molar de 4 a 8 veces de anhí drido de ácido acético, sin catalizador y con destilación continua del ácido acético formado.

20

Aun cuando se conocen ya procedimientos para la ob tención de anhídridos de ácidos carboxílicos mediante la reac bión de ácido carboxílico con anhídrido de ácido acético en presencia de catalizadores ácidos, los mismos, sin embargo, no han hallado todavía empleo alguno para la transformación del ácido acetoxipivalínico en su anhídrido. Una simple trans misión de estos procedimientos al problema de la obtención de anhídrido partiendo del ácido acetoxipivalínico como és ter ácido no ha conducido sino a rendimientos no satisfac torios. En efecto, se ha comprobado que, también empleando un exceso del anhídrido en presencia de un catalizador, no pueden conseguirse sino reacciones incompletas. Ha sido sor

25

382482



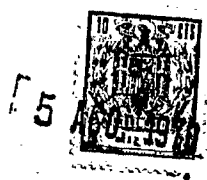
30 prendente el que, omitiendo el catalizador y destilando el ácido acético formado, hayan podido conseguirse rendimientos prácticamente cuantitativos de anhídrido de ácido acetoxipivalínico.

35 El procedimiento según la invención ofrece sobre otros procedimientos posibles, por ejemplo la transformación con ceteno del ácido hidroxipivalínico, la ventaja de que parte de un producto más fácilmente accesible, y precisamente del ácido acetoxipivalínico (Patente USA 3.251.876).

40 Ahora bien, se ha comprobado que el anhídrido obtenido según la invención del ácido beta-acetoxipivalínico puede ser disociado térmicamente en la pivalolactona con una transformación considerablemente superior y una selectividad muy superior a la del ácido beta-acetoxipivalínico mismo.

45 Por termólisis del ácido beta-acetoxipivalínico (Chem. Ber. 101, 2413 (1.968)), es posible alcanzar, por ejemplo con un catalizador de dióxido de titanio, a 280-282° C., con una transformación de ácido del 30-35 %, una selectividad de aproximadamente el 70 % de pivalolactona.

50 Si, por el contrario, se somete a la termólisis el compuesto anhídrido del ácido -beta-acetoxi-pivalínico obtenido según la invención, es posible alcanzar, con una temperatura de termólisis de poco superior, de 290-300° C., una transformación cuantitativa con una selectividad del 92 % de pivalolactona.



55 Por consiguiente, el anhídrido de ácido beta-ace  
toxipivalínico es un compuesto inicial adecuado para la  
obtención termolítica de pivalolactona, que a su vez tie-  
ne una importancia particular para la obtención de polipi-  
valolactona - poliéster lineal - que encuentra empleo co-  
mo materia termoplástica y para la obtención de fibras.

60 El anhídrido de ácido beta-acetoxipivalínico po-  
see además, como anhídrido típico, la reactividad del res-  
to de acilo superior a la del ácido libre. En comparación  
con el ácido beta-acetoxipivalínico, ofrece por ejemplo  
la ventaja de suministrar directamente, en la esterifica-  
65 ción con alcoholes en reacción cuantitativa, los ésteres de  
ácido beta-acetoxipivalínico que, cuando se emplean por  
ejemplo alcoholes de cadena larga, sirven como aditivos pa-  
ra aceites lubricantes. El ácido libre mismo, por el con-  
trario, contiene ya en el grupo acetoxi una agrupación de  
éster que - en caso de ulterior transformación, como por  
70 ejemplo en la mencionada esterificación del grupo carboxí-  
lico - reaccionaría también por transesterificación.

75 El compuesto anhídrido de ácido beta-acetoxipivalí-  
nico obtenido según la invención es una substancia cristali-  
na incolora que tiene su punto de fusión a 32-34<sup>o</sup> C. y su  
punto de ebullición a 140-142<sup>o</sup> C. a 2 Torr.

Los resultados del análisis C,H corresponden a los  
valores calculados para la fórmula bruta C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>:



80 C, cálculo 55,62 hallazgo 55,9  
H, cálculo 7,34 hallazgo 7,5

85 El espectro NMR muestra 3 "singulets" a 1,2 ppm, 2,0 ppm y 4,1 ppm (desplazamiento hacia el tetrametilsilano) en la relación de intensidad relativa 6:3:2. Este hallazgo corresponde a la fórmula del anhídrido de ácido beta-acetoxipivalínico. En el espectro IR, bandas a 1750 y 1820  $\text{cm}^{-1}$  indican la estructura del anhídrido.

90 El anhídrido puede caracterizarse químicamente por su fácil transformación en éster de ácido beta-acetoxipivalínico con distintos alcoholes en presencia de piridina. Así, por transformación de anhídrido de ácido beta-acetoxipivalínico en mezcla hirviendo de metanol y piridina, puede obtenerse con rendimiento cuantitativo, previa separación por destilación, el éster metílico de ácido beta-acetoxipivalínico, (p.e. 15: 85-87° C.)

95 C, cálculo 55,2 % hallazgo 54,6 %  
H, cálculo 8,1 % hallazgo 8,0 %  
O, cálculo 36,7 % hallazgo 37,4 %

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

100 Se calientan durante 6 horas, con reflujo, 322 g de ácido beta-acetoxipivalínico con 1020 g de anhídrido de ácido acético. Previa destilación de la mezcla de ácido acético y de anhídrido de ácido acético, se destila al p.e. 2: 140-142° C. el anhídrido de ácido beta-acetoxipiva



105 línico, obteniéndose con un rendimiento de 242 g = 80 %  
del rendimiento teórico.

El destilado incoloro se cristaliza y el producto sólido obtenido muestra un punto de fusión de 32-34º C.

110 Si se trabaja en presencia de un catalizador ácido, como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, el rendimiento baja a menos del 70 % del rendimiento teórico.

Ejemplo 2

115 Como en el Ejemplo 1, se calientan con reflujo 322 g de ácido beta-acetoxipivalínico con 1020 g de anhídrido de ácido acético. Mediante una columna de buena actividad, se separa de manera continua de la mezcla de reacción el ácido acético formado. Después de aprox. 6 horas, se destilan el anhídrido de ácido acético y el ácido acético residual y, a continuación, se destila el anhídrido de ácido beta-acetoxipivalínico a p.e.<sub>2</sub>. El rendimiento es  
120 de 290 g = 96 % del rendimiento teórico.

125 Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 40 206.3, y tiene prioridad de fecha 7 de agosto de 1.969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

R E I V I N D I C A C I O N E S  
= = = = =

1). Procedimiento para la obtención de anhídrido



- 7 -  
**382482**

130 de ácido beta-acetoxipivalínico, caracterizado por hacerse reaccionar ácido beta-acetoxipivalínico con un exceso molar de 4 a 8 veces de anhídrido de ácido acético, sin catalizador y con destilación del ácido acético formado.

2). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO DE ACIDO BETA-ACETOXIPIVALINICO".

135 Esta Memoria consta de siete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 5 de Agosto de 1970

*ba*

*ba*