

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE 007
SUBCLASE C



3 8 4 6 4 9



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION
DE FENOLES Y DE ESTERES DE ACIDO ACETACETICO".

Memoria descriptiva

Es sabido, por la Memoria de la Patente alemana
1.093.377 accesible al público, que puede ejecutarse la con-
densación de fenol con ácido levulínico a temperaturas com-
prendidas entre 40º y 80º C. con ácido clorhídrico al 37 -
40 %.



384649

10 Sin embargo, no es posible seguir dicho procedimiento en la condensación de ésteres de ácido acetacético con fenoles en presencia de ácido clorhídrico a las temperaturas indicadas anteriormente, porque entonces el éster acetacético se saponifica en ácido acetacético y en alcohol. El ácido acetacético se descompone inmediatamente en acetona y anhídrido carbónico, condensándose la acetona en presencia de hidruro de cloro con fenoles. Se forman, entonces, derivados del bis (4-hidroxi-fenil)-dimetilmetano,

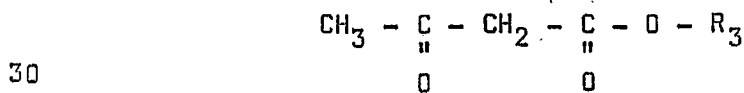
15 Ahora bien, se ha hecho la sorprendente comprobación de que se puede evitar la saponificación de los ésteres de ácido acetacético ejecutando la condensación a baja temperatura. Como la condensación se verifica, sin embargo, muy lentamente en esas condiciones, se añaden como catalizador mercaptanos alifáticos, especialmente etilmercaptano.

20

Ahora bien, constituye el objeto de la invención un procedimiento para la obtención de productos de condensación de fenoles de la fórmula general I



y de ésteres de ácido acetacético de la fórmula general II



384649



- donde son R_1 y R_2 átomos de hidrógeno, restos de alquilo iguales o distintos con 1 a 4 átomos de carbono, R_3 es un resto de alquilo con 1 a 31 átomos de carbono, un resto de alilo, un resto de ciclohexilo, de arilo o de aralquilo - en
35 en cual la condensación es ejecutada en presencia de hidruro de cloro gaseoso a una temperatura de -10 a $+150$ C y en presencia de un mercaptano alifático, preferiblemente etilmercaptano, en cantidades de 0,05 a 0,5% en peso, referidas al éster de ácido acetacético empleado.

40 Como fenoles que se emplean para la condensación cítense, por ejemplo : el fenol, o-cresol, 2-isopropil-, 2-sec.butil-, 2-terciobutil-, 2-metil-4-sec.butil-, 2-metil-4-terciobutil-, 2,6-dimetil- y 2,6-diisopropilfenol.

45 La obtención del éster de ácido acetacético se verifica por adición de diceteno al alcohol. Como catalizadores, se emplean compuestos básicos, como por ejemplo trietilamina. Los alcoholes de elevado punto de fusión son disueltos en disolventes inertes al diceteno, adicionandonándoles luego diceteno.

50 Para la obtención de ésteres de ácido acetacético, son alcoholes adecuados, por ejemplo, el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, hexilalcoholes, nonilalcoholes, dodecanoles, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol miricílico, ciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol feniletílico y alcohol alílico. Para la obtención
55

384649



de ésteres aromáticos de ácido acetacético pueden emplearse, por ejemplo, fenol o naftol.

60 El procedimiento según la invención es ejecutado empleando por cada grupo acetoacetílico 2 o más moléculas de fenol y condensando en presencia de hidruro de cloro gaseoso seco, con un 0,05 - 0,5% en peso de mercaptano alifático, preferiblemente etilmercaptano, referido al éster empleado de ácido acetacético, a -10 - +15° C., y preferiblemente a una temperatura de aprox. 10° C. También es posible trabajar a 65 una presión de hidruro de cloro de 1 - 3 atmósferas, estando indicado este método preferiblemente en el campo industrial. Es importante el exacto mantenimiento de la temperatura. Ya a 20° C. se produce una parcial saponificación del éster de ácido acetacético. Por consiguiente, los rendimientos son con 70 siderablemente inferiores a más altas temperaturas. Debido a la baja temperatura de condensación, es a veces necesario trabajar con disolventes como el cloruro de metileno, tolueno, anisol, etc.

75 Una vez concluída la condensación, se eliminan el hidruro de cloro disuelto, el agua y el mercaptano bajo vacío de bomba de chorro de agua, entre 10° y 20° C. A continuación, se extrae el fenol en exceso o no transformado por destilación en vacío a 100° - 180° C. y aprox. 1 Torr. Cuando el residuo es de naturaleza resinosa, se recristaliza o se precipita en 80 la solución mediante adición de un no-disolvente.

384649



05 Los ésteres descritos de ácido bisfenolcarboxílico encuentran múltiples aplicaciones. Por ejemplo, pueden encontrar empleo para la estabilización de materias sintéticas, como agentes fungicidas o bactericidas o para la fabricación de resinas para pinturas y barnices.

La tabla siguiente indica los índices de refracción a 20° C. de los ésteres de ácido acetacético que se emplearon en los Ejemplos 1 a 8 :

	éster isopropílico de ácido acetacético	n_D^{20}	=	1,4167
90	éster n-butílico de ácido acetacético	n_D^{20}	=	1,4271
	éster ciclohexílico de ácido acetacético	n_D^{20}	=	1,4580
	éster alílico de ácido acetacético	n_D^{20}	=	1,4400
	éster n-dodecílico de ácido acetacético	n_D^{20}	=	1,4472
95	éster bencílico de ácido acetacético	n_D^{20}	=	1,5118

Ejemplos:

1) Ester isopropílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-t.butilfenil)butánico.

100 En un matraz de 4 cuellos, provisto de agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y tubo de entrada de gas, se cargan 300 g de o-t.butilfenol (2 mol), 144 g de éster isopropílico de ácido acetacético (1 mol) y 0,72 g de etil mercaptano. Se enfría a 10° la mezcla de reacción y se satura a esta temperatura con hidruro de cloro, agitando. La
105 condensación se verifica de manera debilmente exotérmica.

384640



110 Después de un tiempo de condensación de aprox. 10 horas, se añade 1 l. de tolueno y se destila azeotrópicamente el agua de condensación que se ha formado. Una vez enfriada la solución toluénica, el producto final precipita en forma de sustancia blanca y cristalina.

Rendimiento : 358 g (=84%, referido al éster acetacético empleado).

Punto de fusión : 176º.

115 Análisis : $C_{27}H_{38}O_4$
hallazgo C 75,9% H 8,9%
cálculo C 76,0% H 8,9%

Ensayo comparativo con el Ejemplo 1)

Temperatura de condensación 40º C.

120 Carga : 300 g de o-terciobutilfenol
144 g de éster isopropílico de ácido acetacético
0,72g de etilmercaptano
temperatura de condensación 40º
duración de la condensación 10 horas

Preparación análoga a la del Ejemplo 1).

125 Rendimiento : 192 g (=45%, referido al éster de ácido acetacético empleado)

Punto de fusión : 170º.

2) Ester n-butílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-metil-fenil) butánico.

130 Se cargan en el aparato descrito anteriormente 2160 g de

384649



135 o-cresol (20 mol), 760 g de éster n-butílico de ácido acetacético (5 mol) y 0,76 g de etilmercaptano, se enfría a 10^o C. y se saturan con hidruro de cloro gaseoso. Después de un tiempo de condensación de aprox. 20 horas a 10^o C., se destila mediante la bomba de chorro de agua ácido clorhídrico y o-cresol, elevándose lentamente de 20^o C. a 150^o C. la temperatura del baño. El producto resinoso obtenido después de la destilación es recristalizado en 3 l. de xilol con adición de un poco de tierra de infusorios.

140 Rendimiento : 1220 g (=68%, referido al éster n-butílico de ácido acetacético empleado)

Punto de fusión : 116^o

Análisis C₂₂H₂₈O₄

hallazgo C 73,9% H 7,9%

145 cálculo C 74,1% H 7,9%

3) Ester alílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terciobutilfenil)butánico.

150 Se cargan en el aparato descrito en el Ejemplo 1) 1200 g de o-terciobutilfenol (8 mol), 568 g de éster alílico de ácido acetacético (4 mol) y 2,8 g de etilmercaptano, se enfrían a 10^o C. y se saturan con hidruro de cloro gaseoso. El tiempo de condensación es de 24 horas y no debe superarse la temperatura de condensación de 10^o C. Para eliminar el agua formada durante la condensación, se añade tolueno

155 y se destila el agua azeotrópicamente. Durante el enfriamiento



384649

to, se separa por precipitación del tolueno el éster alílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terciobutilfenil)-butánico en forma de compuesto blanco y cristalino.

160 Rendimiento : 1050 g (= 62%, referido al éster de ácido acetacético empleado)

Punto de fusión : 124º

Análisis : C₂₇H₃₆O₄

hallazgo C 75,8% H 8,4%

cálculo C 76,4% H 8,5%

165 4) Ester ciclohexílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terciobutilfenil)butánico.

170 En un matraz de 4 cuellos, se mezclan 300 g de o-terciobutilfenol (2 mol), 184 g de éster ciclohexílico de ácido acetacético (1 mol) y 0,9 g de etilmercaptano y se saturan a 10º con hidruro de cloro gaseoso. Después de un tiempo de condensación de 24 horas a 5º-10º, se añade tolueno y se destila azeotrópicamente el agua de condensación. Durante el enfriamiento, se separa en forma cristalina del tolueno el éster ciclohexílico del ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terciobutilfenil)butánico.

175 Rendimiento : 384 g (= 82% referido al éster acetacético empleado)

Punto de fusión : 168º

Análisis : C₃₀H₄₂O₄

hallazgo C 77,9% H 9,1%

180 cálculo C 77,3% H 9,0%



384640

5) Ester dodecílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil)butánico.

En un matraz de 4 cuellos, se mezclan 122 g de 2,6-dimetil
fenol (1 mol), 135 g de éster dodecílico de ácido acetacé
185 tico (0,5 mol) y 0,7 g de etilmercaptano y se hace pasar
a 100, durante 8 horas, hidruro de cloro gaseoso. Se agita
durante 24 horas la mezcla a 100. Luego, se añade tolueno
y se separa por destilación azeotrópica el agua que se ha
formado. Previo enfriamiento, se separa en forma cristalina
190 de la solución toluénica el éster dodecílico del ácido 3,3-
bis(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil)butánico.

Rendimiento : 176 g (= 71% referido al éster acetacético
empleado)

Punto de fusión : 1210

195 Análisis : $C_{32}H_{48}O_4$

Hallazgo C 77,4% H 9,8%

cálculo C 77,4% H 9,6%

6) Ester isopropílico de ácido 3,3-bis(2-hidroxi-3-metil-5-t.
butil-fenil)butánico.

200 En una mezcla de 328 g de 2-metil-4-terciobutilfenol (2 mol),
144 g de éster isopropílico de ácido acetacético (1 mol) y
0,7 g de etilmercaptano se introduce a 50 - 100, durante
aprox. 10 horas, hidruro de cloro gaseoso. Después de un
tiempo de condensación de aprox. 48 horas a 50 - 100, se
205 sacan con la bomba de chorro de agua, a temperatura ambiente,



1970

384649

210 agua y ácido clorhídrico. A continuación, se eleva lentamente a 100°C. la temperatura del baño con un vacío de 0,1 Torr. Una vez que todo el 2-metil-4-terciobutilfenol no transformado ha pasado, se separan por disolución con tolueno las impurezas todavía presentes.

Rendimiento : 127 g (= 28%, referido al éster acetacético empleado)

Punto de fusión : 162°C

Análisis: $C_{29}H_{42}O_4$

215

hallazgo . C 77,8% H 8,9%

cálculo C 76,6% H 9,2%

El rendimiento relativamente pequeño de este caso es debido, probablemente, a razones estéricas.

220

7) Ester bencílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3-terciobutilfenil)butánico.

En el matraz de reacción, se mezclan 450 g de o-t.butilfenol (3 mol), 192 g de éster bencílico de ácido acetacético (1 mol) y 0,98 g de etilmercaptano y se condensa en presencia de hidruro de cloro gaseoso, durante 48 horas, a 10°C.

225

A continuación, se extrae el ácido clorhídrico, a 15°C aprox., mediante la bomba de chorro de agua, a 10 Torr.; luego, se eleva lentamente la temperatura del baño a 190°C y se destila a 5 Torr. el resto de o-terciobutilfenol. Queda como residuo una resina frágil de color pardo. Se disuelve en tolueno este producto bruto, se aclara con tierra decolorante,

230

384649



y, previa filtración de la tierra decolorante, se precipita con hexano.

Rendimiento : 394 g (= 83% referido al éster de ácido acetacético empleado)

235 Punto de fusión : 113

Análisis : $C_{31}H_{38}O_4$

hallazgo C 78,1% H 7,9%

cálculo C 78,5% H 8,0%

8) Ester bencílico de ácido 3,3-bis(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil) butánico.

240

Se disuelven en 100 ml de anisol 163 g de 2,6-dimetilfenol (1,5 mol), 96 g de éster bencílico de ácido acetacético (0,5 mol) y 0,5 g de etilmercaptano y se condensan a 100° C en presencia de hidruro de cloro gaseoso durante 48 horas.

245

Se extraen el ácido clorhídrico con la bomba de chorro de agua, el disolvente y el 2,6-dimetilfenol con la bomba de aceite a 1 Torr. aprox. (aumentando hasta 190° C. la temperatura del baño). Se recristaliza en tolueno el residuo resinoso.

250

Rendimiento : 138 g (= 66% referido al éster de ácido acetacético empleado)

Punto de fusión : 77°

Análisis : $C_{27}H_{30}O_4$

hallazgo C 76,8% H 7,2%

255

cálculo C 77,4% H 7,2%

384649

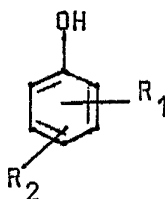


260 Esta Patente de invención se corresponde a la depo-
sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número
P 19 53 332.5 y tiene prioridad de fecha 23 de Octubre de
1969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigen-
te Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del
Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

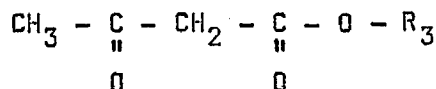
1). Procedimiento para la obtención de productos de conden-
sación de fenoles de la fórmula general I

265



270

y de ésteres de ácido acetacético de la fórmula general II



275

- representando R₁ y R₂ átomos de hidrógeno, restos de alqui-
lo iguales o distintos con 1 a 4 átomos de carbono, R₃ un
resto de alquilo con 1 a 31 átomos de carbono, un resto de
alilo, un resto de ciclohexilo, de arilo o de aralquilo -
caracterizado por ejecutarse la condensación en presencia de
hidruro de cloro gaseoso, a una temperatura de -10 a +15º C.



384649

280 y en presencia de un mercaptano alifático, en cantidades del
0,05 al 0,5% en peso, referido al éster de ácido acetacético
empleado.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado
por emplearse etilmercaptano como mercaptano alifático.

285 3). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE CONDEN
SACIÓN DE FENOLES Y DE ESTERES DE ACIDO ACETACETICO"

Esta Memoria consta de trece hojas foliadas y meca
nografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 17 de Octubre de 1978