

388016 -6

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>B07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION

Ref:

388016

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la fabricación de isómeros trans de los ácidos ciclopentanotetracarboxílicos 1,2,3,4.

=====

Solicitante: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES; entidad francesa, residente en 9, Avenue Percier, Paris 8ème, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de isómeros trans de los ácidos ciclopentanotetracarboxílicos.

Se conoce ya la obtención en el laboratorio de

5. los isómeros trans del ácido ciclopentanotetracarboxí



lico-cis, sometiendo este último a una fusión alcalina o a un calentamiento en tubo sellado en presencia de ácido clorhídrico concentrado, o saponificando los ésteres de los isómeros correspondientes. Estos procedimientos son complicados, difíciles de industrializar y conducen a fenómenos de degradación; la purificación del producto obtenido es, por ello, bastante penosa.

5.

Las vías de acceso directas, por oxidación nítrica de los anhídridos exo o cis-trans metileno-3,6-tetrahidroftálicos, están poco practicados, porque las materias de partida son más costosas o de acceso más difícil que el anhídrido endo metileno-3,6-tetrahidroftálico del cual se parte para obtener el ácido ciclopentanotetracarboxílico omni cis (1c, 2c, 3c, 4c). La forma 1c, 2t, 3c, 4t por otra parte no es nunca directamente accesible.

10.

15.

Ahora bien, la presente invención se propone obtener de forma simple y selectiva y con un rendimiento cuantitativo las formas 1c, 2t, 3c, 4c y 1c, 2t, 3c, 4t del ácido ciclopentanotetracarboxílico-1,2,3,4.

20.

El procedimiento según la invención se caracteriza esencialmente porque se somete el ácido a isomerizar a un simple tratamiento térmico en solución acuosa.

25.

Según un modo de realización de la invención, se somete el ácido ciclopentanotetracarboxílico omni cis (1c, 2c, 3c, 4c) en solución acuosa a un calentamiento entre 80° y 120°C (por tanto a una presión igual o ligeramente superior a la presión atmosférica), lo que da el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2t, 3c, 4c.

30.

Según otro modo de realización de la invención, se somete el ácido ciclopentanotetracarboxílico en solu-



ción acuosa a un calentamiento a una temperatura comprendida entre 150° y 200° C (por tanto bajo presión) lo que da el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2t, 3c, 4t.

5. Se puede igualmente, y según una variante, obtener el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2t, 3c, 4t, sometiendo el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2t, 3c, 4c en solución acuosa, a un calentamiento entre 150° y 200° C.

10. Los isómeros trans obtenidos por el procedimiento según la invención pueden aislarse fácilmente del medio reaccional y purificarse por procedimientos clásicos tales como evaporación o destilación del agua, cristalización en el seno de un disolvente apropiado, etc.

15. Los isómeros trans obtenidos según la invención presentan el interés de ser más solubles en agua que en ácido ciclopentanotetracarboxílico (1c, 2c, 3c, 4c) del cual derivan. Por otra parte, la estabilidad de estos ácidos va creciendo de la forma 1c, 2c, 3c, 4c a la forma 1c, 2t, 3c, 4t pasando por la forma 1c, 2t, 3c, 4c que presenta una estabilidad intermedia. Estas ventajas son importantes con relación al ácido ciclopentanotetracarboxílico (1c, 2c, 3c, 4c) y a los restantes poliácidos del comercio, en este sentido ofrecen posibilidades de aplicaciones muy apreciables en el ámbito de las laca-s solubles, de los baños de electrodeposición, etc.
- 20.
- 25.

Los ejemplos siguientes dados a título ilustrativo harán más comprensible el alcance y el interés de la invención. En estos ejemplos se designará por CPTA el ácido ciclopentanotetracarboxílico.

30. EJEMPLO 1 - Fabricación del CPTA (1c, 2t, 3c, 4c).



Mas soluble en agua que el CPTA (1c, 2c, 3c, 4c) el CPTA (1c, 2t, 3c, 4c) presenta ventajas sobre este último en las aplicaciones que requieren agentes con caracter hidrófilo (decapantes, baños electrolíticos, etc).

5. A. Se llevan al reflujo durante 72 horas, 50 g de CPTA (1c, 2c, 3c, 4c) en 100 ml de agua (2 moles/litro) y se sigue la reacción por cromatografía en capa delgada.

10. La isomerización comienza desde el inicio del reflujo y ya es importante al cabo de una hora. La desaparición del CPTA (1c, 2c, 3c, 4c) se observa al cabo de 21 horas. Al cabo de 72 horas la composición del medio es constante; no hay ni aparición del fenómeno de degradación ni formación de otro isómero.

15. Tras evaporación del agua bajo vacío, la pasta obtenida se cristaliza por adición de acetato de etilo y los cristales secos obtenidos se identifican como CPTA (1c, 2t, 3c, 4c) por cromatografía en capa delgada, por anhidridización térmica, por espectro I.R. y por espectro de resonancia magnética del éster tetrametilico.

20. El peso del producto obtenido es de 54 g. Se puede considerar por tanto que el rendimiento es cuantitativo. El excedente de 4 g con relación a los 50 g (rendimiento cuantitativo teórico) se debe a la formación de un hidrato como se conoce por otra parte (Cf Alder Annalen, 1958, vol. 661 páginas 7 y siguientes).

25. B. Se opera como anteriormente, doblando la cantidad de CPTA (1c, 2c, 3c, 4c) es decir 100 g en lugar de 50 g por 100 ml. Tras isomerización tampoco hay cristalización como consecuencia de la sobresaturación. Por

30.



reciclo y tras adición de una nueva cantidad de CPTA (1c, 2c, 3c, 4c) se obtienen por calentamiento y refrigeración, 71 g de CPTA (1c, 2t, 3c, 4c).

5. Los cristales obtenidos se identifican por IR y por cromatografía en capa delgada.

La tabla siguiente da las cantidades de cristales obtenidos procediendo así por adiciones sucesivas de CPTA (1c, 2c, 3c, 4c).

Adiciones sucesivas de CPTA cis	H ₂ O	Reflujo	Aguas Madres	Cristales obtenidos
100 g	100 g	24 h	185 ml.	ninguno
100	-	24 h	-	71 g
50	-	24 h	-	90 g
50	-	24 h	evap. a sec	138 g

EJEMPLO 2 - Fabricación del CPTA (1c, 2t, 3c, 4t).

10. A. Se calienta una solución de 20 g de CPTA (1c, 2c, 3c, 4c) en 40 ml de agua en autoclave durante un tiempo variable (3 a 24 horas) y a una temperatura variable (150° a 200°C).

15. El producto obtenido se examina por cromatografía, en capa delgada y por cristalización a partir de agua o de acetato de etilo: se obtiene CPTA (1c, 2t, 3c, 4t) prácticamente puro (según los resultados dados por la cromatografía en capa delgada y por el espectro infra-rojo).

20. Procediendo como se ha descrito anteriormente, se comprueba que la isomerización del CPTA omni cis (1c, 2c, 3c, 4c) en CPTA trans (1c, 2t, 3c, 4t) es notable a



partir de 150°: al cabo de 3 horas se obtienen 13,1 g de cristales que corresponden a una mezcla de CPTA (1c, 2t, 3c, 4c) y de CPTA (1c, 2t, 3c, 4t) y 7,1 g de residuo de CPTA (1c, 2t, 3c, 4c).

5. A 200°C (3 horas) se obtienen esencialmente CPTA (1c, 2t, 3c, 4t).

Llevando la duración de la reacción de 3 a 13 horas (a 200°C) se obtienen cualitativamente y cuantitativamente el mismo producto que al cabo de 3 horas.

10. B. Operando como anteriormente a 210°C por una parte durante 3 horas y, por otra parte durante 12 horas con CPTA con CPTA (1c, 2t, 3c, 4c) se obtiene el mismo resultado que procediendo como se ha descrito en el párrafo A anterior: el producto bruto contiene esencialmente CPTA (1c, 2t, 3c, 4t).

15. Una recristalización en ácido acético en primer lugar y a continuación una recogida del residuo de las aguas-madres con acetato de etilo, da cristales puros de CPTA (1c, 2t, 3c, 4t) como lo muestra el espectro infrarrojo y el espectro de resonancia magnética del éster tetrametílico.

20. Debe indicarse que la presente invención no se ha descrito mas que a título puramente explicativo, y de ningun modo limitativo, y que podrá aportarse cualquier modificación util sin salirse por ello de su ámbito.

25.

- N O T A -

30. 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, con fecha 6 de febrero de 1970, bajo el número PV 70 04353, acogándose 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 FABRICACION DE ISOMEROS TRANS DE LOS ACIDOS CICLOPENTANOTETRACARBOXILICOS 1,2,3,4; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1^a.- Procedimiento para la fabricación de isómeros trans de los ácidos ciclopentanotetracarboxílicos 1,2,3, 4, caracterizado porque se somete el ácido a isomerizar a un tratamiento térmico en solución acuosa.

10. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2c, 3c, 4c en solución acuosa a una temperatura comprendida entre 80° y 120°C; obteniéndose, con un rendimiento cuantitativo, el isómero 1c, 2t, 3c, 4c.

15. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2c, 3c, 4c en solución acuosa a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C; obteniéndose con un rendimiento cuantitativo, el isómero 1c, 2t, 3c, 4t.

20. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta el ácido ciclopentanotetracarboxílico 1c, 2t, 3c, 4c en solución acuosa a una tempe

M.



ratura comprendida entre 150°C y 200°C; obteniéndose, con un rendimiento cuantitativo, el isómero 1c, 2t, 3c, 4t.

5. 5ª.- Procedimiento para la fabricación de isómeros trans de los ácidos ciclopentanotetracarboxílicos, 1,2,3,4, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

- 6 FEB. 1971

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES

GOMEZ ACEBO Y MODEI
e. s. Firmado: F. Hernández Rala

Handwritten mark or signature at the bottom left of the page.