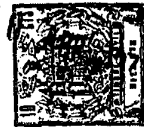


413528



PATENTE DE INVENCION

Case L.P. 1075

\*\*\*\*\*

FC-5-5-75

Int. Cl.: C04C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIESTERES  
DE ACIDO SUCCINILOSUCCINICO

*Solicitante:* LONZA LIMITED, entidad suiza, residente en  
Gampel/Valais, Suiza.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de diésteres de ácido succinilosuccínico a partir de ésteres  $\chi$ -halogenoacétoacéticos mediante bases fuertes en un disolvente orgánico.

5. Ya es conocido el obtener los diésteres de ácido



succinilosuccínico por reacción de ésteres  $\gamma$ -cloroacetoacéticos mediante bases fuertes en disolventes orgánicos. Como disolventes orgánicos se emplearon alcohol, aromatos, éteres y como bases fuertes etilato de sodio, acetato de sodio, dimetilamina, ftalimida potásica, amoniaco. Si se trabaja, por ejemplo, con etanol como disolvente y etilato de sodio como base se logran rendimientos de un 29 % (Bull. Soc. Chim. France 29, 1921, páginas 402 a 406) y de un 38,6 % (C-A. 49, 1955, 926<sup>d</sup>).

Como estos procedimientos conocidos dan unos rendimientos solamente reducidos, se ha pasado a emplear succinato de dietilo como producto de partida y reaccionar éste con Na-etilato. El rendimiento máximo, que así se pudo lograr, fué de un 80 % (Patente U.S. 3.024.268). La desventaja de este procedimiento consiste, sin embargo, en que el aislamiento del diéster de ácido succinilosuccínico es extraordinariamente complicado y lento. Además, se consumen grandes cantidades de disolvente.

El objeto de la presente invención es la obtención de diésteres de ácido succinilosuccínico a partir de éster  $\gamma$ -halogenoacetoacético mediante un procedimiento sencillo y con elevados rendimientos.

Según la presente invención, ésto se logra debido a que la reacción se efectúa en un disolvente orgánico libre de grupos OH, a un pH de 8 a 11.

Como disolventes se emplean preferentemente aquellos que tienen una constante dieléctrica de por lo menos 20, a 20°C.

Como disolventes se emplean especialmente aquellos que muestran una constante dieléctrica de 20 a 50, medido a 20°C. Estos son los alquilo inferior-formamidas, especialmente la dimetilformamida; el alquilo inferior-sulfóxido,



especialmente el sulfóxido dimetílico; los nitrilos y las cetonas, especialmente el acetonitrilo y la acetona así como éter y tolueno. Preferentemente se emplea dimetilformamida. Naturalmente también se pueden emplear las mezclas de estos disolventes.

5.

La cantidad de disolvente a emplear se encuentra ventajosamente en 3 a 8 partes, referido a 1 parte de producto de partida.

10.

El pH que se ha de mantener durante la reacción se encuentra entre 8 y 11, especialmente 9 y 10, preferentemente de 9,5. Aquí se puede proceder ajustando el mencionado pH al comienzo de la reacción mediante adición de cantidades adecuadas de una base fuerte al éster de ácido  $\gamma$ -halogenoacetacético presentado, que se encuentra en el disolvente y este valor se mantiene durante la reacción aproximadamente mediante dosificación continua o en porciones de ulterior base.

15.

El pH se puede controlar durante la reacción según métodos conocidos, por ejemplo, electroquímicamente.

20.

Como bases fuertes se emplean convenientemente hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos. Aquí es ventajoso emplear la base fuerte disuelta en alcoholes inferiores. Además de los compuestos fuertemente básicos mencionados se pueden emplear también bases más débiles. Ejemplos de éstas son: trietilamina, ftalimida potásica, fenol sódico y fluoruro potásico.

25.

Como éster de ácido  $\gamma$ -halogenoacetacético se emplean preferentemente los ésteres de ácido  $\gamma$ -cloroacetacético. Pero también es ventajoso emplear el éster del ácido  $\gamma$ -bromoacetacético. El componente alcohólico del éster de partida depende del diéster de ácido succinilsuccinato a obtener.

30.



Preferentemente se preparan, sin embargo, los restos de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, convenientemente los ésteres de metilo y de etilo.

5. La temperatura de reacción se encuentra convenientemente entre 0 y 40°C, preferentemente en 20 a 30°C.

10. La elaboración de la mezcla de reacción y el aislamiento del diéster de ácido succinilsuccínico es extremadamente sencillo. Terminada la reacción se le agrega a la mezcla de reacción agua en cantidades de 1 a 2 partes, referido a 1 parte de disolvente. El disolvente polar se mezcla con el agua y se disuelve el cloruro alcalino que se ha formado durante la reacción. Mediante simple filtración o separación por centrifugación se aísla el diéster de ácido succinilsuccínico que está presente como material sólido. El producto así obtenido es incoloro y su contenido se encuentra por encima de un 99 % (Titulación con hidróxido tetrabutylamónico en piridina).

15. El disolvente orgánico se puede recuperar sin dificultad mediante simple destilación.

20. Los diésteres de ácido succinilsuccínico se emplean para la obtención de polímeros y para la obtención de colorantes quinacridónicos.

#### Ejemplo 1

25. 11,88 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo se disolvieron en 100 cc (110 g) de sulfóxido dimetílico y el pH se ajustó con etilato de sodio, disuelto en etanol, a 9,45. De vez en cuando se agregó más etilato de sodio para mantener el pH entre 9 y 10. La temperatura de reacción ascendió a 18 a 20°C. Después de 72 horas se mezcló con 200 cc de agua y el succinilsuccinato de dietilo se separó por filtración, se lavó con agua y se secó. El rendimiento ascendió a 6,84 g, lo

30.



que corresponde a un 74,0 % de la teoría. El contenido fué de un 99,6 %.

#### Ejemplo 2

5. Como en el ejemplo 1 se reaccionaron 11,88 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo disueltos en dimetilformamida a 0°C. Se obtuvieron 6,68 g de succinilsuccinato de dietilo en un rendimiento de un 72,2 %. La pureza ascendió a un 99,8 %.

#### Ejemplo 3

10. 11,88 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo se disolvieron bajo nitrógeno en 100 cc de dimetilformamida y el pH se ajustó mediante NaOH (disuelto en metanol) a 9,5. A través de un medidor del pH de indicación eléctrica se controló el pH y se goteó en forma continua tanto NaOH de manera que se mantuviese un pH de 9,4 a 9,6. La temperatura ascendió a 30°C;
15. después de 20 horas se interrumpió, se mezcló con 200 cc de agua y el succinilsuccinato de dietilo se aisló en un rendimiento del 80,1 %. La pureza ascendió a un 99,6 %.

#### Ejemplo 4

20. Como en el ejemplo 3 se disolvieron 11,88 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo en dimetilformamida y esta vez se reaccionó con KOH (disuelto en etanol) con un pH mantenido constante entre 9,4 y 9,7. El rendimiento ascendió a un 72,7 % de la teoría. Si en lugar de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo se emplea la cantidad correspondiente de  $\gamma$ -bromoacetoacetato de etilo se obtienen resultados similares.
- 25.

#### Ejemplo 5

Como en el ejemplo 3 se reaccionaron 11,88 g de



$\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo, esta vez disueltos en acetonitrilo, con NaOH (disuelto en etanol). El rendimiento ascendió a un 76,6 %.

Ejemplo 6

5. Como en el ejemplo 3 se reaccionaron 11,88 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo, esta vez disueltos en acetona, con NaOH (disuelto en etanol). El rendimiento ascendió a un 72,0 %.

Ejemplo 7

10. Como en el ejemplo 3 se reaccionaron 11,274 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de metilo. Se obtuvieron 6,387 g de succinilsuccinato de dimetilo. Rendimiento 74,8 %; punto de fusión 153,4°C.

Ejemplo 8

15. Como en el ejemplo 3 se reaccionaron 12,685 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de isopropilo. Se obtuvieron 6,898 g de succinilsuccinato de diisopropilo. Rendimiento 68,3 %; punto de fusión 102,8°C.

Análisis elemental ( $C_{14}H_{20}O_6$ ):

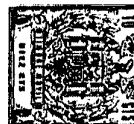
20. Hallado: C 59,3 % H 7,1 % O ( $\Delta$ ) 33,6 %  
 Calculado: C 59,14 % H 7,09 % O 33,76 %

Ejemplo 9

25. 11,8 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo se disolvieron en una mezcla, de 100 cc de sulfóxido de dimetilo y 50 cc de etanol, ajustándose el pH necesario con 11,6 g de fluoruro de potasio. Por lo demás se trabaja en igual forma como más

413528

- 7 -



arriba indicado, ascendiendo la temperatura a 0°C se logró un rendimiento del 84,5 %.

Ejemplo 10

5. Se trabaja como en el ejemplo 1, pero empleando 100 cc de tolueno y fenolato de sodio como base.

Ejemplo 11

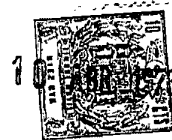
10. Si como disolvente se emplean 100 cc de acetonitrilo e hidróxido de sodio en etanol como base se logra un rendimiento del 76,6%. Con acetona como disolvente se logra un rendimiento comparable.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Suiza con el nº y fecha siguiente: 5280 de 11 de abril de 1972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIESTERES DE ACIDO SUCCINILSUCCINICO; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para la obtención de diésteres de ácido succinilsuccínico a partir de ésteres  $\gamma$ -halogenoacetacéticos mediante bases fuertes en un disolvente orgánico,

*[Handwritten signature]*



caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente orgánico libre de grupos OH, a un pH de 8 a 11.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a un pH de 9 a 10.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 2, caracterizado porque se trabaja en una mezcla de disolventes polares orgánicos.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque como disolvente orgánico se emplea uno que tenga una constante dieléctrica de 20 a 50, medido a 20°C.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque al principio de la reacción se ajusta el pH mediante adición de una base fuerte a 9,5 y este valor se mantiene constante durante la reacción mediante adición de base fuerte.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de 0 a 40°C.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 6, caracterizado porque como éster de ácido  $\gamma$ -halogenoacetoacético se emplea el éster del ácido  $\gamma$ -cloroacetoacético.

8.- Procedimiento para la obtención de diésteres de ácido succinilosuccínico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 10 ABR. 1973  
LONZA LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
Ingenieros de la Industria Química