

414939

F. e. 3-6-75

Int. Cl. ² C07C	PATENTE DE INVENCION
	Le A 14 413-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO
SULFONATO-BENCILMALONICO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

- El objeto de la invención son ésteres de ácido sulfonato-bencilmalónico que se obtienen por condensación de sulfonato-benzaldehído con ésteres de ácido malónico a través de la etapa de los compuestos benzálicos y
5. ulterior hidrogenación.

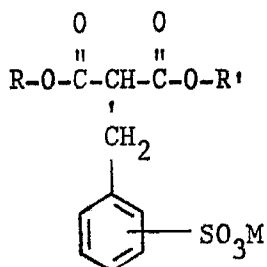


5. Ya es conocida la obtención del benzilmalonato o bien de sus derivados, por condensación de ésteres malónicos con benzaldehído o bien sus derivados y ulterior hidrogenación. La así llamada condensación de Knoevenagel no se logra, sin embargo, si el benzaldehído contiene sustituyentes salinos que excluyan la solubilidad en los ésteres malónicos o en los disolventes hasta ahora empleados para la condensación. Así, hasta hoy día, no era posible obtener ésteres benzalmalónicos con grupos sulfonato por condensación de los correspondientes sulfonato-benzaldehídos y ésteres malónicos. Solo mediante el empleo de disolventes altamente polares, no acuosos, se logró la condensación de sulfonato-benzaldehídos con ésteres malónicos y, después de la hidrogenación, la obtención de los ésteres sulfonato-bencilmalónicos.

10.

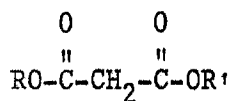
15.

El objeto de la presente invención son por lo tanto los sulfonato-bencilmalonatos, de fórmula general



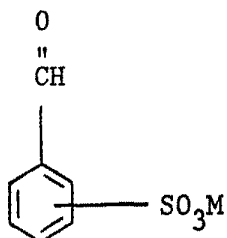
20. en la que R y R', iguales o diferentes, significan un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 - 10 átomos de carbono y M significa un resto de metal.

Estos sulfonato-bencilmalonatos nuevos se obtienen condensando ésteres malónicos, de fórmula general





en la que R y R' tiene el significado arriba indicado, con sulfonato-benzaldehidos, de fórmula general



5. en la que M tiene el significado arriba indicado, en disolventes polares, no acuosos, bajo adición de catalizadores en la zona de temperaturas de 40 - 150° C con eliminación de agua y a continuación hidrogenando el producto de reacción.
10. Diésteres de ácido malónico adecuado son, como ejemplo, el malonato de dimetilo, el malonato de dietilo, el malonato de terc-butilo y metilo, o el malonato de di-terc.butilo. Como sulfonato-benzaldehidos se emplean preferentemente las sales alcalinas o alcalino-térreas. Se mencionan como ejemplos el 2-sulfonato-benzaldehido de litio,
15. el 2-sulfonato-benzaldehido de sodio, el 3-sulfonato-benzaldehido de sodio, el 4-sulfonato-benzaldehido de potasio o el 4-sulfonato-benzaldehido de calcio.
20. Disolventes polares no acuosos adecuados son, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona o sulfóxido dimetílico.
25. Se mencionan como catalizadores de condensación eficaces, por ejemplo, los compuestos siguientes: piperidina, acetato de piperidina, acetato amónico, β -alanina y otros.
- Para la obtención de los nuevos ésteres de



ácido sulfonato-bencilmalónico, según el procedimiento de la presente invención, se puede proceder, por ejemplo, como sigue:

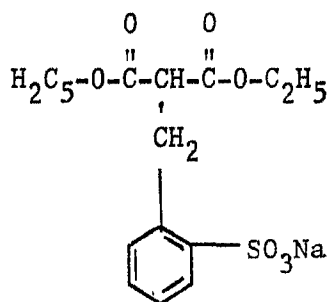
5. Se agrega a la solución común del diéster de ácido malónico con la sal metálica de un sulfonato-benzaldehido y el catalizador de condensación en un disolvente polar, tal como por ejemplo, N,N-dimetilformamida, un formador de aceotropos eficaz para el agua de reacción, tal como por ejemplo, benceno, y se calienta a la temperatura de reflujo, con un separador de agua, hasta que ya no se separe mas agua. Frecuentemente es recomendable, para lograr una reacción cuantitativa del sulfonato-benzaldehido, emplear el éster malónico en exceso. El exceso en éster malónico se puede retirar por destilación en vacío después de la condensación. Terminada la condensación se puede hidrogenar el sulfonato-benzalmalonato formado entonces sin aislamiento con níquel Raney e hidrógeno catalíticamente al compuesto bencílico. Un aislamiento del sulfonato-bencilmalonato se efectua separando por filtración el catalizador de hidrogenación y retirando el disolvente o bien mezcla de disolventes por destilación en vacío. Queda el compuesto deseado en rendimiento casi cuantitativo. En la mayoría de los casos es innecesaria cualquier ulterior operación de purificación.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Los nuevos compuestos son valiosos productos intermedios en el sector de los materiales sintéticos y de las fibras. Ante todo se pueden emplear estos ésteres de ácido dicarboxílico con grupos sulfonato, debido a su bajo punto de plastificación y compatibilidad como comonomeros donde otros ester-sulfonatos, tales como por ejemplo
- 30.



el 4-sodio-sulfonato-benzoato de etilo o también el 3,5-di-(carbometoxi)-bencenosulfonato sódico por su incompatibilidad y altos puntos de plastificación no reaccionan en la reacción de reesterización.

- 5. La obtención de un poliéster de ácido tereftálico acidamente modificado con un éster de ácido sulfonato-bencilmalónico se efectua por ejemplo, como sigue:

- 10. En un recipiente de reacción, dotado de agitador de anclas, tubería de alimentación de gas, suplemento de destilación, refrigerador, suplemento de vacío y recipiente se introducen 194 partes en peso de tereftalato de dimetilo, 190 partes en peso de etilenglicol, 8 partes en peso del sulfonato de fórmula



- 15. en mezcla con 0,4 partes en peso de acetato de zinc y 0,6 partes en peso de trióxido de antimonio. Conduciendo nitrógeno por encima se funde a 160° C y se conecta el agitador. La temperatura se mantiene así durante 2 horas. Después se aumenta la temperatura en el plazo de 2 horas a 280° C. La alimentación de nitrógeno se interrumpe y la presión se reduce lentamente en el plazo de 1 hora a 0,03 Torr. Debido al aumento de la viscosidad de la fusión se reduce la velocidad de agitación de unas 150 a unas 20 revoluciones por minuto. La reacción ha terminado después de otras 2
- 20.



5. horas. La fusión homogénea, incolora, se puede elaborar a cuerpos conformados, tales como hilos. Los hilos se pueden estirar en frío y colorear con un colorante básico, tal como por ejemplo C.I. Basic blue 41 en tonalidad oscura, azul, con buena lavabilidad. Los hilos muestran un margen de plastificación de 247 - 261° C y un $\eta_{rel} = 2,01$.

Los ejemplos siguientes, en los cuales las partes en peso con las partes en volumen se relacionan como kilogramos con litro, explican la invención.

10. Ejemplo 1

15. Se disuelven 1456 partes en peso de 2-sulfonato-benzaldehído sódico, 1232 partes en peso de malonato de dietilo y 17,5 partes en peso de piperidina como catalizador en 2100 partes en volumen de N,N-dimetilformamida y 2100 partes en volumen de benceno, y a continuación se calienta a temperatura de reflujo. Se retira del sistema el agua, que se forma en la condensación, cuantitativamente por destilación azeotrópica. Después de separar el benceno por destilación se clarifica la solución de dimetilformamida con carbón A y el compuesto bencilidénico se hidrogena después de agregar 50 partes en peso de níquel Raney bajo una presión de hidrógeno de 100 atmósferas durante 1,5 horas a 95° C. Después de separar el catalizador por filtración se separan por destilación en vacío cuantitativamente la dimetilformamida y el malonato de dietilo en exceso.
20. Queda como residuo el 2-sulfonato-bencilmalonato sódico de dietilo en forma líquida que después de enfriar a 0° C solidifica y es sólido a temperatura ambiente.
25. Rendimiento: 2341 partes en peso (= 95,5 % de la teoría)



<u>Análisis:</u>	C	H	O	S	Na
	%	%	%	%	%
Calculado:	47,7	4,8	31,8	9,1	6,5
Hallado:	47,1	4,5	31,1	8,9	6,9

5. Ejemplo 2

Se calientan 192,0 partes en peso de 4-sulfonato-benzaldehido de litio, junto con 176,0 partes en peso de malonato de dietilo y 7,0 partes en peso de piridina, en una mezcla de disolventes de 500 partes en volumen de sulfóxido dimetílico y 300 partes en volumen de benceno a la temperatura de reflujo del benceno. El agua formada en la condensación se separa aceotrópicamente de la mezcla. Después de unas 7 horas ha terminado la condensación. La mezcla de disolventes se retira entonces cuantitativamente por destilación en vacío. A continuación se disuelve el residuo en 600 partes en volumen de N,N-dimetilformamida y para eliminar los restos de sulfóxido dimetílico se trata con 20 partes en peso de níquel Raney durante 3 horas a 50° C. Se filtra, se agregan 20 partes en peso de níquel Raney fresco y se hidrogena bajo una presión de hidrógeno de 100 atmósferas durante 2 horas a 95° C. Después de separar el níquel Raney por filtración y separación por destilación de la dimetilformamida y del malonato de dietilo en exceso queda el 4-sulfonato-bencilmalonato sódico de dietilo. El éster es sólido a temperatura ambiente, pero no cristalino.

Rendimiento: 326,6 partes en peso (= 97,2 % de la teoría)

<u>Análisis:</u>	C	H	O	S	Li
	%	%	%	%	%
Calculado:	50,0	5,1	33,3	9,5	2,1
Hallado:	50,6	4,8	33,9	9,4	2,9



NOTA

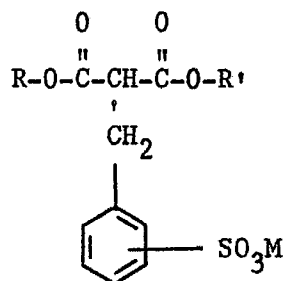
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 20 de mayo de 1972, bajo el número P 22 24 786.5; 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 OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO SULFONATO-BENCILMALONICO; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

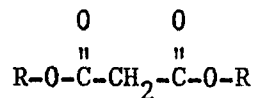
1.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido sulfonato-bencilmalónico, de fórmula general

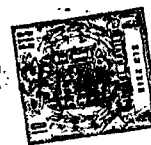


en la que R y R', iguales o diferentes, significan un resto alquilo de cadena recta o ramificada y M significa un resto de metal, caracterizado porque se condensa un éster de ácido malónico, de fórmula general

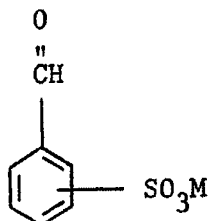
20.

A





en la que R y R' se definen como anteriormente con un sulfonato-benzaldehido, de fórmula general



5. en la que M se define como anteriormente, en un disolvente polar no acuoso, en presencia de un catalizador, con eliminación de agua y el producto de la reacción se hidrogena.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R y R', el resto alquilo de cadena recta o ramificada, iguales o diferentes, contienen de 1 a 10 átomos de carbón.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa a una temperatura entre 40 y 150° C.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diéster de ácido malónico se emplea malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de terc.butilo y metilo, o malonato de di-ter.butilo.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sulfonato-benzaldehido se emplea una sal alcalina o alcalino-térrea.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente se emplea N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, o sulfóxido dimetílico.



7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador se emplea piperidina, acetato de piperidina, acetato amónico o β -alanina.

5. 8.- Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido sulfonato-bencilmalónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 SET. 1973
Madrid,

10.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET
por Firmado: L. Gasta Fernández

N/