

F.C. 13-11-75



P.- 56.585

Pos. A3GW 31679

Int. Cl. C07C
423392

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de AKZO NV

entidad holandesa

con domicilio en IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO PARA-
-AMINOBENZOICO"

(Clase Internacional C07c)

423392



5 Es sabido preparar ácido para-aminobenzoico mediante reducción de ácido para-nitrobenzoico. Como agente reductor es apropiada la combinación de estaño y ácido clorhídrico [Wilbrand y otros, Liebigs Ann. 128 (1863), 264; Widmann, Liebigs Ann. 193 (1878) 323]. El ácido para-nitrobenzoico puede ser hidrogenado también en presencia de óxido de platino en alcohol a 20-30°C y 2,5-3 atmósferas [Adams y otros, Journ. Am. Chem. Soc. 49 (1927), 1095] o en metanol acuoso en presencia de un catalizador de platino, en presencia o en ausencia de hidróxido de sodio [C.A. 50 (1956) 12.618]. De acuerdo con el procedimiento de la memoria de patente de los Estados Unidos 2.947.781 el ácido para-nitrobenzoico es hidrogenado en forma de una suspensión acuosa aproximadamente al 8% en peso en presencia de platino, paladio o de los óxidos de éstos como catalizador, a la presión normal y a temperaturas en el margen de 50 a 95°C. De acuerdo con el procedimiento de la memoria de patente de los Estados Unidos 3.324.175 el ácido para-nitro-benzoico es hidrogenado en forma de una solución acuosa al 30 hasta 50% en peso de una mezcla de su sal amónica y de su sal sódica a pH 7-7,5, a una temperatura de 80 a 120°C y a presiones de aproximadamente 8 a 43 atmósferas manométricas, utilizándose en calidad de catalizador platino, paladio u óxidos de éstos sobre carbón o sobre otro material poroso. Como catalizador de hidro-

10

15

20

25

423392



5 genación puede emplearse también níquel Raney [C.A. 53
(1959) 280] especialmente junto con ácido cloroplático
como activador [Scholnik y otros, Journ. Am. Chem. Soc.
63 (1941), 1192]. En lugar del ácido para-nitro-benzoico
10 pueden pasar a utilizarse también sus sales de metal al-
calino o sus ésteres [C.A. 46 (1925), 469 y Scholnik, lo-
cus citatus]. Además, la hidrogenación del ácido para-ni-
tro-benzoico puede llevarse a cabo también utilizando ca-
talizadores de hierro, por ejemplo hierro/ácido clorhí-
15 drico, con sulfato ferroso en amoníaco acuoso [Lewis y
otros, Journ. Am. Chem. Soc. 43 (1921) 2.118] con polvo
de hierro en solución acuosa de cloruro de amonio a 95°C
[C.A. 54 (1960), 20.926] o con virutas de hierro en solu-
ción acuosa de carbonato de sodio [C.A. Vol. 57 (1962),
20 7.158]. Además de ello es sabido reducir el ácido para-
nitro-benzoico mediante sulfuro amónico [G. Fischer, Lie-
big's Ann. 127 (1862), 142] o hidrógenosulfuro sódico [pa-
tente japonesa 109.708; C. A. 29 (1935), 4.776]. De acuer-
do con el procedimiento de la memoria de patente de los
25 Estados Unidos 3.223.729 la solución de reacción obteni-
da en la reducción del ácido para-nitro-benzoico mediante
sulfuro o hidrógenosulfuro sódico es tratada con dióxido
de azufre hasta que tiene un valor de pH de 7,0 a 3,5 y
precipita la base libre. El ácido para-nitro-benzoico puede
ser reducido también mediante silicio elemental en solución

423392



alcalina [Meier y otros, Ber. 89 (1956), 2301] y mediante borohidruro de sodio en presencia de catalizadores metálicos para formar el ácido para-amino-benzoico (patente francesa 1.242.932; Neilson, Journ. Chem. Soc. 1962, 371).

5 También el hidrato de hidrazina (Müller y otros, Journ. prakt. Chem. 2, 111, 281) e hidrazina en presencia de paladio sobre óxido de aluminio (patente de los Estados Unidos 2.768.209) o en presencia de paladio sobre carbón activo [C.A. 50 (1958), 10.668] así como dietanolamina [Melters y otros, Journ. Chem. Soc. 62 (1940), 991] son capaces de reducir el ácido para-nitro-benzoico para formar el ácido para-amino-benzoico.

10

También es sabido llevar a cabo la reducción del ácido para-nitro-benzoico por vía electroquímica, por ejemplo en solución en ácido clorhídrico en presencia de un poco de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en calidad de catalizador y utilizando un cátodo de estaño o plomo [Ravenscroft y otros, Trans. Electrochem. Soc. 84 (1943), 145] o el ácido sulfúrico acuoso utilizando un cátodo de mercurio (Guyader y otros., Compt. Rend 1961, 2544). También es conocida la reducción por vía fotoquímica del ácido para-nitro-benzoico [patente japonesa 70.20, 888; C. A. 73 (1970) 66.246].

15

20

Para la preparación de ácido para-amino-benzoico se puede partir también de aceto-para-toluidida, que puede obtenerse con facilidad a partir de para-toluidina,

25

423392



5 oxidar a ésta con soluciones acuosas de permanganato para formar el ácido para-acetamino-benzoico y saponificar a este último por tratamiento con ácido clorhídrico concentrado o diluído [Hofmann, Ber. 9 (1876), 1299; Kaiser y otros, Ber. 18 (1885), 2942; Ullmann y otros Ber. 36 (1903), 1797; Meisenheimer y otros, Liebigs Ann. 423 (1921), 87; véase también : Kremer, Journ. Chem. Educ. 33 (1956), 717].

10 De la memoria de publicación holandesa 6.415.195 es conocido preparar ácido para-amino-benzoico a partir de 4-(hexafluor-2-hidroxi-2-propil)-anilina por tratamiento con hidróxido de potasio en diglicol en cantidad de disolvente.

15 Finalmente se pueden citar los modos de formación de ácido para-amino-benzoico por calentamiento de 4-bromo-anilina con cianuro de cobre, cianuro de potasio y alcohol a 220°C [Rosenmund y otros, Ber. 52 (1919), 1752] y la aminación directa de ácido benzoico con $\text{NH}_2\text{OH}-\text{FeSO}_4$ [C. A. 61 (1964), 1789 y siguientes] o bajo la acción de rayos gamma [C. A 69 (1968), 112.147 y 70 (1969), 119.980]

20 Hasta ahora, para la preparación industrial del ácido para-amino-benzoico solamente se ha manifestado como utilizable el procedimiento de la reducción de ácido para-nitro-benzoico. No obstante, con este procedimiento están aparejadas considerables desventajas : el ácido

25



423392

5 para-nitro-benzoico se obtiene por nitración de tolueno
 y subsiguiente oxidación del para-nitro-tolueno obteni-
 do. No obstante, la nitración no se desarrolla de mane-
 ra selectiva sino que conduce a una mezcla de los isóme-
 ros orto y para, que en primer término debe ser sometida
 a tratamiento por cristalización fraccionada. También la
 oxidación, que habitualmente se lleva a cabo con peróxi-
 do de hidrógeno, dióxido de manganeso o por vía electro-
 química, está ligada con un considerable gasto. Esto sir-
 ve también para la subsiguiente reducción, que usualmen-
 te se efectúa mediante hierro/ácido clorhídrico. Conside-
 rado a lo largo de todas las etapas de reacción el pro-
 cedimiento es largo, costoso en cuanto a aparatos, dis-
 corre de manera poco selectiva y por lo tanto conduce a
 15 bajos rendimientos.

Con el presente invento se proporciona ahora la posibilidad de partir de un producto intermedio barato que se encuentra a disposición en grandes cantidades en la técnica, y transformar a éste de manera relativamen-
 te sencilla con elevada selectividad y muy buenos rendi-
 mientos en el ácido para-amino-benzoico.

Objeto del presente invento es un procedi-
 miento para la preparación de ácido para-amino-benzoico,
 el cual está caracterizado porque se hacen reaccionar

- 25 a) éster monometílico, éster monoetílico,



423392

éster monopropílico, éster monoisopropílico, éster monobutílico, éster monoisobutílico, éster monociclohexandiólico-(1,4) y éster de monociclohexandimetanólico-(1,4) de ácido tereftálico; o

5

b) éster monoglicólico de ácido tereftálico; o

c) las sales de litio, magnesio, calcio o amonio de éstos; o

10

d) mezclas de los monoésteres con una o varias de las sales citadas, con o sin adición de tereftalato amónico y monometílico y/o de tereftalato amónico y monoglicólico en calidad de catalizador; o

e) tereftalato monometílico y sódico; o

15

f) tereftalato monoglicólico y sódico en mezcla con tereftalato monometílico o con tereftalato monoglicólico o en presencia de cantidades catalíticas de tereftalato monometílico y amónico o de tereftalato glicólico y amónico,

20

con amoníaco que contiene como máximo 15% en peso de agua, utilizándose en tal caso temperaturas de reacción de 50 a 132°C y presiones de amoníaco de 20 a 115 atmósferas, se libera de amoníaco adherido o de amoníaco presente por trans-salificación en forma de iones amónicos a la sal obtenida del ácido tereftalamídico por adi-

25

423392



ción de un poco de hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo en exceso, o se la transforma en el ácido tereftalamídico libre y a continuación se le somete a la degradación según Hofmann.

5 El éster monometílico del ácido tereftálico se forma como subproducto en la preparación de tereftalato dimetílico, que es necesitado en la industria de las fibras químicas en grandes cantidades para la producción de fibras de poliéster, por ejemplo a partir de poli(tereftalato de etileno). Las sales citadas pueden obtenerse de manera sencilla mediante neutralización del tereftalato monometílico con hidróxido de amonio, de litio, de sodio, de magnesio o de calcio. Por razones económicas se emplea en el procedimiento de acuerdo con el invento de modo preferente el éster monometílico de ácido tereftálico libre.

10 El amoníaco puede contener hasta 15% en peso de agua. Se ha comprobado que el rendimiento de ácido tereftalamídico disminuye al aumentar el contenido de agua del amoníaco. La presencia de agua en la mezcla de reacción por un lado impide en las condiciones de reacción citadas la amonólisis completa y por otro lado produce la saponificación del ácido tereftalamídico resultante. Como consecuencia de ello la mezcla de reacción, de modo correspondiente a su contenido de agua, contiene, ad

423392



5 más de las sales del ácido tereftalamídico, más o menos cantidad de tereftalato de amonio. De modo preferible se emplea amoníaco con un contenido de agua de como máximo 5% en peso, especialmente de como máximo 1% en peso, dado que en estas circunstancias sólo se forman pequeñas cantidades del producto de saponificación. Dado que el amoníaco técnico contiene en general menos de 1% en peso de agua, es excelentemente apropiado en el procedimiento de acuerdo con el invento.

10 La amonólisis de los monoésteres del ácido tereftálico y/o de sus sales se lleva a cabo en fase líquida a temperaturas de 50 a 132°C y con presiones de amoníaco de 20 a 115 atmósferas. En este caso por lo menos una parte del amoníaco debe presentarse en forma líquida. No obstante, a temperaturas por debajo de 70°C la velocidad de reacción es todavía pequeña, y por lo tanto la amonólisis se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 70 a 125°C y con las correspondientes presiones de amoníaco de aproximadamente 30 a 100 atmósferas. El amoníaco puede ser empleado en cantidades estequiométricas. Dado que las cantidades estequiométricas de amoníaco en el espacio de reacción necesario no son suficientes para la formación de la deseada elevada presión de amoníaco, se emplea amoníaco convenientemente en un exceso hasta de 35 moles por cada mol de monoéster de ácido teref-

15

20

25



423392

tálico o de las sales de éste. La proporción preferida es de 5 a 30 moles de amoníaco por cada mol de monoéster. En el caso de utilizarse las condiciones preferidas del procedimiento la duración de reacción es de aproximadamente 0,5 a 10 horas.

5

Para la realización de la amonólisis, los monoésteres o sus sales o mezclas de los mismos son mezclados en un autoclave con amoníaco líquido y son calentado a la temperatura de reacción deseada, ajustándose la adecuada presión parcial de amoníaco. Después de terminada la reacción el autoclave es expandido hasta la presión normal. El amoníaco en exceso y el metanol eventualmente separado se desprenden en este caso en forma de vapor. Los dos gases pueden ser condensados fraccionadamente y utilizados de nuevo, el metanol para la preparación del tereftalato monometílico, y el amoníaco en una ulterior carga para amonólisis.

10

15

Se ha encontrado ahora que en el caso de emplearse las sales de litio, magnesio y calcio de los citados monoésteres de ácido tereftálico, la sal amónica del ácido monometiltereftálico y la sal amónica del ácido monoglicol-tereftálico aceleran catalíticamente de modo manifiesto la amonólisis. Esto se pone de manifiesto especialmente en el caso de emplearse el tereftalato monometílico y cálcico. Cuando se utilizan las citadas sa-

20

25

423392



19

les de litio, calcio y magnesio en mezcla con tereftalato monometílico o tereftalato monoglicólico, se hace innecesaria la adición de estos catalizadores, dado que los monoésteres forman con su grupo carboxilo libre con amoníaco inmediatamente las sales amónicas activas como catalizadores. Si se somete a tratamiento a tereftalato monometílico y sódico así como a tereftalato monoglicólico y sódico en las condiciones indicadas con amoníaco, no tiene lugar prácticamente ninguna amonólisis. Por el contrario, tal como en el caso de las sales de litio, de magnesio y calcio en mezcla con tereftalato monometílico y/o tereftalato monoglicólico se obtienen buenos rendimientos de las correspondientes sales del ácido tereftalamídico. Tal como se ha comprobado con sorpresa, ya cantidades catalíticas de tereftalato monometílico y amónico y/o de tereftalato monoglicólico y amónico ya son suficientes para producir la total amonólisis. Como cantidades catalíticas se entienden cantidades que van desde 0,01 hasta 0,10 moles por cada mol de monoéster o de sales de éstos.

En lugar de los citados monoésteres de ácido tereftálico o de las citadas sales se pueden emplear en las mismas condiciones también otros monoésteres de ácido tereftálico, por ejemplo el éster monofenílico de ácido tereftálico, o las sales de éste. No obstante, actualmente son menos fácilmente accesibles ésteres diferen

423392

19 FEB. 1974



tes del éster monometílico, de manera que en la realización del procedimiento de acuerdo con el invento se parte de modo preferible del éster monometílico de ácido tereftálico y de las sales citadas.

5

La mezcla de reacción resultante consiste, en el caso de emplearse el monoéster y/o las correspondientes sales amónicas, en lo esencial en la sal amónica del ácido tereftalamídico. En el caso de emplearse las sales de sodio, de litio, de magnesio y/o de calcio del tereftalato monometílico se obtiene una mezcla de reacción que consiste en lo esencial en las correspondientes sales metálicas del ácido tereftalamídico y pequeñas cantidades de sal amónica de ácido tereftalamídico que se ha formado por trans-salificación. Cuando se emplean mezclas de los monoésteres y de las citadas sales metálicas se obtiene, como consecuencia de ello, una mezcla de reacción cuyo contenido de sales amónicas del ácido tereftalamídico se corresponde de modo aproximado a la cantidad empleada de monoésteres.

10

15

20

La mezcla de reacción es sometida a transformación del siguiente modo. Es digerida o disuelta en una cantidad de agua aproximadamente 5 a 10 veces mayor, es mezclada con un ácido mineral diluido o semiconcentrado, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, hasta que el ácido tereftalamídico libre precipita de modo

25

423392



cuantitativo. Esto ocurre con un valor de pH de aproximadamente 3. El ácido es separado por filtración o por centrifugación, es lavado por ejemplo con agua y/o acetona y es secado. El producto bruto funde por encima de 350°C.

5 No se necesita de ninguna purificación adicional, sino que se le puede someter directamente a la degradación según Hofmann. No obstante, también se puede proceder disolviendo o digiriendo la mezcla de reacción en una cantidad de agua aproximadamente 5 a 10 veces mayor, expulsando el amoníaco adherido así como el presente por trans-

10 -salificación en forma de iones amónicos, mediante adición de un poco de hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo en exceso a temperaturas por debajo de 25°C, y conduciendo a la degradación según Hofmann la solución o suspensión libre de amoníaco que se ha obtenido.

15 do.

Como degradación según Hofmann se entiende, tal como es sabido, la reacción de amidas de ácido carboxílico con hipoclorito o hipobromito, y conduce a la amina primaria con un átomo de carbono menos [Wallis y Lane, Org. Reactions 3, 267 (1946); Franzen, chem. Ztg. 80, 8 (1856)]. En esta reacción se reemplaza por halógeno primero un átomo de hidrógeno del grupo amido. La N-halógeno-amida ácida resultante forma con el álcali una sal inestable, cuyo anión desprende un anión halógeno. De este mo-

20

25



423392

do se forma un producto intermedio, éste se somete a transposición para formar el isocianato, que finalmente es desdoblado para formar la amina bajo la acción del hidróxido de metal alcalino.

5 Para la realización de la degradación según Hofmann en el procedimiento de acuerdo con el invento son apropiados los hipocloritos e hipobromitos de los metales sodio, potasio, calcio y bario. Ciertamente también son apropiados los correspondientes compuestos de rubidio,
10 litio, cesio y estroncio, pero no entran en consideración a causa de su elevado precio. Dado que los hipocloritos son más baratos que los hipobromitos, la degradación según Hofmann en el procedimiento de acuerdo con el invento se lleva a cabo preferiblemente con los hipocloritos de los metales sodio, potasio, calcio y bario.
15

 En la degradación según Hofmann se necesita teóricamente un equivalente de hipohalogenito por cada mol de ácido tereftalamídico. Se logran buenos resultados en el caso de utilizarse una proporción equivalente de hipohalogenito: ácido tereftalamídico de 0,8 : 1
20 hasta 1,2 : 1. Ha de evitarse un mayor exceso de hipohalogenito dado que en tales circunstancias pueden formarse productos de oxidación indeseables del ácido para-ami
no-benzoico. De modo preferente se utiliza la proporción
25 estequiométrica 1:1.

423392



Teóricamente, en la degradación según Hofmann del ácido tereftalamídico libre se necesitan para la neutralización, para la formación del hipohalogenito y para el desdoblamiento del diisocianato en total 5 equivalentes de hidróxido por cada equivalente de ácido tereftalamídico. Se ha mostrado, no obstante, que un exceso de hidróxido afecta favorablemente a la selectividad en lo que se refiere a la formación de ácido para-aminobenzoico. Se utiliza preferiblemente una proporción de hidróxido/ácido tereftalamídico de 5:1 a 6:1.

La degradación del ácido tereftalamídico según el invento efectuada de acuerdo con Hofmann se puede llevar a cabo de diferentes maneras: Por ejemplo, se puede preparar por separado el hipohalogenito, introduciendo cloro o añadiendo gota a gota bromo, ambos en la cantidad calculada, a 0 hasta 5°C, en aproximadamente la mitad de la lejía necesaria en total, y reuniendo esta solución de hipohalogenito con la solución del ácido tereftalamídico en la lejía restante. Asimismo, es posible disolver el ácido tereftalamídico en la cantidad total de lejía y luego introducir el halógeno a 0 hasta 5°C.

Durante la primera fase de la degradación según Hofmann, que es la formación de la N-halógeno-amida, se mantiene una temperatura de 0 a 15°C, preferiblemente de 0 a 5°C. Ha de evitarse en esta fase la utilización de



423392

temperaturas de reacción más elevadas, dado que pueden conducir a la formación de subproductos indeseables y por consiguiente a la disminución del rendimiento. El transcurso de la formación de N-halógeno-amida puede ser vigilado con facilidad con ayuda de la variación del potencial Redox. El final de la halogenación puede reconocerse en el establecimiento de un potencial constante. La transposición de la N-halógeno-amida es llevada a cabo a temperaturas elevadas. Se inicia a una temperatura de 20 hasta 30°C. De modo preferible se mantienen en esta fase temperaturas de reacción de 20 hasta 90°C. La transposición está terminada después de aproximadamente 3 a 30 minutos de modo correspondiente a la temperatura de reacción que se utiliza.

Por lo demás se pueden utilizar en lo esencial las medidas y condiciones de procedimiento usuales en la degradación según Hofmann. El procedimiento se puede llevar a cabo también de modo continuo. Ventajosamente, se trabaja en este caso adiabáticamente en un reactor de flujo intermitente. En el caso de mantenerse las condiciones de procedimiento preferidas pueden lograrse rendimientos por encima de 99% de la teoría.

Después de terminarse la degradación según Hofmann resulta una solución con color desde amarillo hasta pardo claro. El ácido para-amino-benzoico es precipita-



423392

do de manera sencilla por acidificación de esta solución hasta el punto isoeléctrico a pH 4. Luego puede ser separada por ejemplo por filtración o por centrifugación, a continuación lavada con un poco de agua fría y finalmente secada. El producto bruto funde a 185 hasta 187°C y puede ser purificado por recristalización en agua de la manera usual.

5

El ácido para-amino-benzoico pertenece al grupo de las vitaminas B y es necesitado como componente de diferentes productos cosméticos. En la industria farmacéutica es empleado en especial para la preparación de importantes anestésicos tales como por ejemplo anestésina, novocaína y pantocaína. Además, el ácido para-amino-benzoico se emplea en la preparación de fibras de poliamida especiales, por ejemplo de poli-para-benzamida.

10

15

Los siguientes Ejemplos de realización números 1 a 12 conciernen a la primera etapa del procedimiento de acuerdo con el invento, es decir la preparación de la sal del ácido tereftalamídico así como la transformación de la misma en el ácido tereftalamídico libre,

20

Ejemplo 1.

En un autoclave de acero V4A de 100 ml se dispusieron previamente 9 g de tereftalato monometílico

25



423392

(0,05 moles) y 21,2 g de amoníaco líquido (1,25 moles).
Bajo intensa agitación por medio de un agitador magnético se calentó esta mezcla a 110°C en el espacio de 15 minutos, estableciéndose una presión de reacción de aproximadamente 75 atmósferas manométricas. Después de un tiempo de reacción de 10 horas en estas condiciones el autoclave fue enfriado y expandido hasta la presión normal. El producto de reacción, una sustancia blanca en forma de polvo, fue disuelto en 200 ml de agua. A partir de la solución se precipitó un producto de color blanco puro, mediante acidificación con ácido clorhídrico semiconcentrado (hasta pH 3), luego se le separó por filtración y se le lavó con 400 ml de agua y con 400 ml de acetona. Después del secado a 70°C en vacío quedaron 7,9 g (96,1% de la teoría) de ácido tereftalamídico.

Ejemplo 2

9,3 g de tereftalato metílico y lítico (0,05 moles) fueron sometidos a la amonólisis en fase líquida, del modo descrito en el Ejemplo 1, con 21 g de amoníaco líquido. La temperatura de reacción era de 120°C, la presión era de 90 atmósferas y el tiempo de reacción era de 10 horas. El residuo fue suspendido en agua y acidificado con ácido clorhídrico (pH = 3). Después de haber separado por



423392

filtración, lavado con agua y con acetona, y secado quedaron 6,5 g (79,0% de la teoría) de ácido tereftalamídico puro..

5

Ejemplo 3.

9,3 g de tereftalato metílico y lítico (0,05 moles) y 0,4 g (0,002 moles) de tereftalato metílico y amónico fueron hechos reaccionar durante 10 horas, a 90 atmósferas y 120°C con 22 g de amoníaco líquido del modo descrito en el Ejemplo 1, y luego se aisló el ácido tereftalamídico resultante. El rendimiento fue de 7,8 g (=95% de la teoría, referido al compuesto de litio empleado).

15

Ejemplo 4.

10,1 g (0,025 moles) de tereftalato magnésico y metílico fueron sometidos a la amonólisis en fase líquida con 21 g de amoníaco líquido, del modo descrito en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción fue de 120°C, la presión fue de 90 atmósferas, y el tiempo de reacción fue de 3 horas. El producto de reacción sólido que quedó después de la expansión fue suspendido en agua y acidificado con ácido clorhídrico (pH = 3). El precipitado fue

25



423392

separado por filtración, lavado con agua y acetona, y luego secado. Después de ello quedaron 8,0 g de ácido tereftalamídico (96,2% de la teoría).

5

Ejemplo 5.

10,1 g (0,025 moles) de tereftalato metílico y magnésico fueron hechos reaccionar durante 10 horas del modo descrito en el Ejemplo 4 con 21,2 g de amoníaco líquido, y fueron tratados del modo allí indicado. Resultaron 8,2 g de ácido tereftalamídico, correspondientes a un rendimiento de 99,1%.

10

Ejemplo 6

15

11 g (0,025 moles) de tereftalato metílico y cálcico fueron hechos reaccionar durante 10 horas a 120°C y 90 atmósferas, juntamente con 1 g (0,005 moles) de tereftalato amónico y 22 g de amoníaco líquido. Después del tratamiento usual quedaron 8,2 g de ácido tereftalamídico, lo cual corresponde a un rendimiento de 99,1% de la teoría (referido al tereftalato metílico y cálcico empleado). En ausencia del catalizador de tereftalato amónico, en condiciones por lo demás iguales, se logró sólo un rendimiento de 42,2% de la teoría.

20

25



423392

Ejemplo 7

5 En un autoclave rotatorio de 40 litros a base de acero V4A calentado por medios eléctricos, se dispusieron previamente 4,7 g de tereftalato monometílico (26 moles) y 10 kg de NH_3 líquido. El autoclave fue calentado a 120°C , con rotación, en el espacio de 7 horas y luego fue mantenido durante 8 horas a esta temperatura. En tal caso la presión era de 92 atmósferas absolutas. 10 Luego se enfrió y se expandió a la presión normal. El producto fue disuelto primero en agua, luego fue precipitado el ácido tereftalamídico mediante ácido clorhídrico semiconcentrado. Este ácido tereftalamídico fue separado por filtración y lavado primero con alrededor de 10 15 litros de agua y luego con 3 litros de acetona. Tras el secado a 70°C en vacío quedaron 3.950 g de ácido tereftalamídico puro (92% de la teoría).

Ejemplo 8

20 10,5 g de tereftalato monoglicólico (0,05 moles) fueron sometidos a la amonólisis en fase líquida con 23 g de amoníaco líquido del modo descrito en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción era de 120°C , la presión era de 90 atmósferas y el tiempo de reacción era de 25



423392

10 horas. El residuo fue disuelto en agua y acidificado con ácido clorhídrico. Tras la separación por filtración, el lavado con agua y acetona y el secado quedaron 8,0 g (correspondientes a 97% de la teoría) de ácido tereftalamídico puro.

Ejemplo 9

9,5 g de tereftalato metílico y sódico (0,05 moles) y 0,04 g (0,0002 moles) de tereftalato metílico y amónico fueron hechos reaccionar a 120°C, 90 atmósferas y durante 15 horas con 22 g de amoníaco líquido del modo descrito en el Ejemplo 1, y luego el ácido tereftalamídico resultante fue aislado. El rendimiento fue de 7,3 g =89% de la teoría, referido al compuesto de sodio empleado).

Ejemplo 10

En un autoclave de acero V4A de 100 ml se calentaron a 110°C, con agitación, 9,7 g (0,05 moles) de éster monoetílico de ácido tereftálico y 25,8 g de amoníaco líquido, estableciéndose una presión de 75 atmósferas absolutas, y luego se mantuvo durante 12 horas en estas condiciones. Después de ello el autoclave fue enfriado y

423392



5 expandido a la presión normal. El producto de reacción fue disuelto en 200 ml de agua y luego fue acidificado hasta pH 3 con ácido clorhídrico semiconcentrado. De este modo precipitó un producto de color blanco puro. Tras la filtración y el secado a 70°C en vacío quedaron 7,8 g (95% de la teoría) de ácido tereftalamídico.

Ejemplo 11.

10 6,0 g (0,025 moles) de éster monofenílico de ácido tereftálico fueron llevados a reacción juntamente con 26,2 g de amoníaco en las condiciones indicadas en el Ejemplo 10. Se obtuvieron 4,1 g (99% de la teoría) de ácido tereftalamídico.

15

Ejemplo 12.

20 6,6 g (0,025 moles) de éster monociclohexánico-(1,4) de ácido tereftálico fueron hechos reaccionar durante 65 horas a 120°C y 85 atmósferas absolutas junto con 25 g de amoníaco líquido. La mezcla de reacción fue tratada del modo descrito en el Ejemplo 10. El rendimiento de ácido tereftalamídico fue de 3,25 g (= 79% de la teoría).

25

Los siguientes Ejemplos de realización nú-



423392

meros 10 a 17 corresponden a la última etapa del procedimiento de acuerdo con el invento, es decir la degradación según Hofmann del ácido tereftalamídico.

5

Ejemplo 13.

35,3 g (0,214 moles) de ácido tereftalamídico fueron disueltos a 5°C en una solución de 12 g (0,3 moles) de hidróxido de sodio y 100 ml de agua. Esta solución fue mezclada, agitando y enfriando, rápidamente con una solución de hipoclorito de sodio a 0 hasta 5°C, recientemente preparada de modo previo por introducción de 15,3 g (0,25 moles) de cloro en una solución de 40 g (1,0 moles) de NaOH y 250 ml de agua y luego se agitó ulteriormente durante 1,5 horas. A continuación se detuvo el enfriamiento y se calentó a 40°C en el espacio de 10 minutos. De este modo se inició la reacción, lo que era reconocible en el rápido aumento adiabático de la temperatura a 65°C. El producto de reacción fue mantenido durante 1 hora a 65°C; resultó una solución coloreada de pardo claro. El ácido para-amino-benzoico fue precipitado por acidificación de la solución mediante ácido clorhídrico a un valor de pH de 4. El ácido fue separado por filtración, lavado con 50 ml de agua fría y finalmente fue secado. El rendimiento era de 94,2% de la teoría.



423392

Ejemplo 14.

5 35,3 g (0,214 moles) de ácido tereftalamídico fueron incorporados, agitando a 5°C, con enfriamiento, en una suspensión que había sido recientemente preparada poco antes mediante introducción de 15,3 g de cloro (0,215 moles) en una mezcla de 51 g de Ca(OH)_2 (0,693 moles) y 300 ml de agua. La mezcla de reacción fue agitada
10 posteriormente a 5°C durante 1,5 horas y después de ello fue calentada a 42°C en el espacio de 10 minutos. Se inició la reacción, lo que era reconocible en el aumento adiabático de la temperatura. Después de 10 minutos más se logró de este modo una temperatura de 60°C. El producto de reacción fue mantenido durante 1 hora a 60°C y luego fue
15 enfriado. El tratamiento de la solución de reacción se efectúa del modo descrito en el Ejemplo 10. El rendimiento era de 92,1 % de la teoría.

Ejemplo 15

20 35,3 g (0,214 moles) de ácido tereftalamídico fueron incorporados con agitación a 5°C, enfriando, en una solución de hipoclorito, que había sido recientemente preparada de modo previo por introducción de 15,3 g (0,215
25 moles) de cloro en 62 g de KOH (1,1 moles) y 300 ml de



423392

5 H₂O. La mezcla de reacción fue mantenida durante 2 horas a 50°C, y luego fue calentada rápidamente a 45°C. Después de 1 hora a esta temperatura se enfrió y se sometió a tratamiento análogamente al Ejemplo 10. El rendimiento fue de 95,0% de la teoría.

Ejemplo 16.

10 35,3 g (0,214 moles) de ácido tereftalamídico fueron incorporados con agitación a 50°C, enfriando, en una solución recientemente preparada de hipobromito de sodio (obtenida a partir de 44 g de NaOH, 300 ml de H₂O y 34,5 g de bromo) La mezcla fue calentada a 40°C, y de este modo se puso en marcha la reacción. La temperatura subió adiabáticamente a 64°C. Después de un tiempo de reacción de 1 hora se enfrió y el ácido para-amino-benzoico fue separado del modo descrito en el Ejemplo 10. El rendimiento era de 96,2 % de la teoría.

Ejemplo 17.

20 14,8 g (0,0897 moles) de ácido tereftalamídico fueron incorporados con agitación a 50°C, con enfriamiento, en una solución de hipoclorito de sodio, recientemente preparada a partir de 18 g de NaOH, 200 ml de H₂O y 6,36 g de cloro, y fue mantenida durante 20 minutos a



19

423392

esta temperatura. La mezcla de cloración fue transferida luego a un aparato de circulación susceptible de ser calentado que constaba de una bomba centrífuga de vidrio y de un circuito tubular de vidrio, y allí fue calentada durante un minuto a 80°C. Después de 3 minutos la reacción estaba terminada. El producto de reacción fue vertido en ácido clorhídrico diluido y el ácido para-amino-benzoico fue aislado del modo indicado en el Ejemplo 10. El rendimiento era de 11,7 g (95,4% de la teoría).

Ejemplo 18.

De acuerdo con el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar a 110°C 9 g de tereftalato monometílico (0,05 moles) y 25 g de amoníaco líquido. Después de un tiempo de reacción de 10 horas el autoclave fue enfriado y expandido hasta la presión normal. El producto de reacción (sal amónica del ácido tereftalamídico), una sustancia de color blanco y en forma de polvo, fue disuelto primero en 50 ml de lejía de sosa aproximadamente al 12% en peso (50 g de H₂O + 6,8 g de NaOH), luego se hizo pasar aire a su través a la temperatura ambiente durante 30 minutos con intenso mezclado a fondo (en total aproximadamente 50 litros de aire).

Al producto de reacción liberado de este mo-



423392

do de amoniaco se añadieron a 5°C, con enfriamiento, 40 ml de solución de hipoclorito de sodio recientemente preparada (obtenida a partir de 4 g de NaOH, 50 ml de H₂O, 3,55 g de Cl₂) y se continuó agitando durante una hora. A continuación se calentó a 50°C con lentitud, se mantuvo durante 1 hora a esta temperatura y se sometió a transformación de acuerdo con el Ejemplo 10. Rendimiento 6,2 g (90% de la teoría, referido al tereftalato monometílico empleado).

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 19 de Marzo de 1973, bajo el Nº P 23 13 580.0 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que

6.2.74



423392

se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
20
25

1ª.- Procedimiento para la preparación de ácido para-amino-benzoico caracterizado porque se hace reaccionar con amoníaco, que contiene como máximo 15% en peso de agua, a) éster monometílico, éster monoetílico, éster monopropílico, éster monoisopropílico, éster monoisobutílico, éster monobutílico, éster monociclohexitánico-(1,4) y éster monociclohexandimetánico-(1,4) de ácido tereftálico; o b) éster monoglicólico de ácido tereftálico; o c) las sales de litio, magnesio, calcio o amonio de éstos; o d) mezclas de los monoésteres con una o varias de las sales citadas; con o sin adición de tereftalato monometílico y amónico y/o de tereftalato monoglicólico y amónico en calidad de catalizador; o e) tereftalato monometílico y sódico o f) tereftalato de monoglicólico y sódico, en mezcla con tereftalato monometílico o con tereftalato monoglicólico o en presencia de cantidades catalíticas de tereftalato monometílico y amónico o de tereftalato glicólico y amónico, en tal caso se utilizan temperaturas de reacción de 50 a 132°C y presiones de amoníaco de 20 a 115 atmósferas, la sal de ácido tereftalamídico que se ha obtenido se libera de amoníaco adherido o del presente por causa de trans-salificación en forma de iones amonio, por adición de un poco de hidróxido de metal alcalino o de metal-alcalinotérreo en



423392

exceso, o se la transforma en el ácido tereftalamídico libre y a continuación se somete a la degradación según Hofmann.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza amoníaco con un contenido de agua de como máximo 5% en peso, preferiblemente de como máximo 1% en peso.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la amonólisis se lleva a cabo a temperaturas de 70 a 125°C y a presiones de amoníaco de 30 a 100 atmósferas.

15 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se emplea amoníaco en cantidades de 5 a 30 moles por cada mol del monoéster de ácido tereftálico.

20 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la degradación según Hofmann se lleva a cabo con el hipoclorito de uno de los metales sodio, potasio, calcio o bario.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se utiliza la proporción molar estequiométrica de hipohalogenito/ácido tereftalamídico de 1:1.

25 7ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª caracterizado porque se utiliza una proporción

6.2.74 *ps*

423392



de hidróxido/ácido tereftálamídico de 5:1 a 6:1 equivalentes.

5 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque en la primera fase de la degradación según Hofmann, en la cual tiene lugar predominantemente la formación de la N-halógenoamida, se utilizan temperaturas de 0 a 15°C, preferiblemente de 0 a 5°C.

10 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque en la segunda fase de la degradación según Hofmann, en la cual tiene lugar predominantemente la transposición de la N-halógenoamida, se utilizan temperaturas de reacción de 20 a 90°C.

15 10ª.- Procedimiento para la preparación de ácido para-aminobenzoico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20

25



423392

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 FEB. 1974
P.A. Fernando de Elzaburu
Por Poder.

5

10

15

20

25

6.2.74

- 32 -

EAS.-