

Int. : C O 7 C .

1er CERTIFICADO DE ADICION

L.P. 1125

437.503

3.<sup>a</sup> COPIA

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 412.876, presentada el 21 de marzo de 1.973, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIESTERES DE ACIDO SUC<sub>2</sub>CINILSUCCINICO.

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

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de diésteres de ácido succinilsuccinico a partir de ésteres -halogenoacetoacéticos en agua mediante bases fuertes.

5. Por la patente principal 412.876 se conoce que los

diésteres de ácido succinilsuccinico se pueden obtener de ésteres  $\gamma$ -halogenoacetoacéticos en agua mediante bases fuertes, si la reacción del éster  $\gamma$ -halogenoacetoacético se efectúa en una solución tampón acuosa de sales inorgánicas a un pH entre 8 y 10.

Se ha descubierto ahora que la cantidad de agua necesaria para la reacción se puede reducir hasta a un sexto y que se puede acortar considerablemente el tiempo de reacción, sin que por ello se presenten pérdidas en el rendimiento.

Según la presente invención esto se logra si la reacción del éster  $\gamma$ -halogenoacetoacético se realiza en una solución de tampón acuosa de sales inorgánicas a un pH de 8 - 10 manteniéndose el pH constante durante la reacción mediante adición, en presencia de como mínimo un agente de dispersión.

El agente de dispersión se emplea convenientemente en cantidades desde un 0,01 a un 10 %, preferentemente en cantidades entre un 0,2 y 2 %, referido a la cantidad de éster  $\gamma$ -halogenoacetoacético empleado. Se pueden emplear agentes de dispersión aniónicos, catiónicos o no iónicos solos, ó también una mezcla de los distintos agentes de dispersión. Ejemplos de agentes de dispersión adecuados son: celulosas polihidroxietílicas, sulfatos de alcohol graso, sulfonatos alquílicos, sulfonatos alquilarílicos, polímeros de óxido alquilénico, jabones, poliglicoléteres, o bien ésteres, de alcoholes grasos, alquilolamidas de ácido graso, fenoles alquílicos o bien sus sulfatos, los compuestos amónicos cuaternarios y los compuestos de fosfonio.

El agente de dispersión hace que los componentes de reacción orgánicos se presenten en forma finamente repartida en la mezcla de reacción y no se fijan en las paredes de los

recipientes de reacción y formen mezclas pastosas que no se puedan agitar. Además, mediante el empleo del agente de dispersión se logra un aumento del rendimiento.

El pH que se ha de mantener durante la reacción se encuentra entre 8 y 10, preferentemente en 9,5.

Según la presente invención se dispersa el éster  $\gamma$ -halogenoacetoacético en una solución acuosa de tampón de sales inorgánicas con un pH entre 8 - 10, preferentemente 9,5 y mediante adición de bases durante la reacción se restituye la base consumida por la formación de ácido. Convenientemente se mide en el medio de reacción el pH durante la reacción y según la magnitud de la variación del pH se alimenta base en forma continua o en breves intervalos, de manera que el pH se mantenga siempre constante dentro del margen según la presente invención.

Como ésteres  $\gamma$ -halogenoacetoacéticos entran preferentemente en consideración los ésteres  $\gamma$ -cloroacetoacéticos. Sin embargo, no se opone al procedimiento el emplear también éster  $\gamma$ -bromoacetoacético. El componente alcohólico del éster de partida depende del diéster de ácido succinilsuccínico a obtener. Preferentemente se preparan los restos de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, convenientemente los ésteres de metilo y de etilo. La temperatura de reacción se encuentra convenientemente en  $-10$  a  $+10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente entre  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Después de la reacción se puede aislar el diéster de ácido succinilsuccínico por separación por filtración o centrifugación. El producto que se obtiene es blanco hasta ligeramente amarillento y tiene una pureza superior a un 99 %.

Los diésteres de ácido succinilsuccínico se emplean

para la obtención de polímeros y para la obtención de colorantes de quinacridona.

Ejemplos

5 1.) 15,35 g de carbonato sódico, 3,1 g de bicarbonato sódico y 0,300 g de Natrasol 250 MXR (celulosa polihidroxietílica) se disuelven en 130 cc de agua destilada y a -2° se mezcla, bajo agitación, con 35,7346 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo destilado (contenido 97,79 %, correspondiente a 34,9449 g de producto al 100 %). Después de una hora se agregan 5 cc de lejía sódica 7,2-n. Esta operación se repite después de 2, 3 y 10 4 horas. Después de 22 horas se separa por succión el producto sin disolver, se lava con 150 cc de agua y 80 cc de metanol, se seca a 21,2950 g de succinilsuccinato de dietilo del p.f. 126,2 a 126,3°C, lo que corresponde a un 78,3 % de rendimiento. 15 to.

2) 6,9 g de bicarbonato sódico, 11,5 g de carbonato sódico y 0,35 g de Fenopan CU 436 (sal amónica de un sulfato de un alquifenol oxetilado) se disuelven en 120 cc de agua, se enfría a -2°C y, bajo agitación, se mezcla con 35,9846 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo (al 99,02 %, 35,6320 g al 100%). 20 Con un aparato de medición del pH de trabajo automático con dispositivo dosificador se mantuvo el pH de la solución de reacción en 9,5 mediante adición de un total de 28,8 cc de lejía sódica 7,2-n. Después de 22 horas se elaboró en la forma usual. 25 Se obtuvieron 21,6637 g de succinilsuccinato de dietilo, 77,22% de rendimiento.

El mismo ensayo da con Natrasol 250 MXR un 77,06 %, con Tensofol AG (sulfato de alcohol graso) un 73,04 %, con Pluronic F 68 (copolímero de óxido etilénico-óxido propilénico) un 73,54 %. Sin agente de dispersión este ensayo no se pue 30

de realizar, ya que conduce a deposiciones de material orgánico en el electrodo y con ello a mediciones erróneas.

5 3) Trabajando en igual forma como en el ejemplo 2) se hicieron reaccionar 13,8 g de bicarbonato sódico, 16,8 g de carbonato sódico y 9,0 g de Fenopon CO 433 (sal sódica de un sulfato de un fenol alquílico oxetilado) con 144,04 g de  $\gamma$ -cloroacetato de etilo (al 97,87 % 140,97 g de al 100 %), pero sin embargo a +10°C y a un pH de 9,75. La reacción se pudo interrumpir después de 7 horas. Se aislaron 88,52 g de dietil-  
10 éster de ácido succinilsuccínico, p.f. 126,6 a 126,8°C, rendimiento: 80,7 %.

15 4) 13,8 g de bicarbonato sódico, 16,8 g de carbonato sódico y 1,2 g de Fenopón CU 433 (sal sódica de un sulfato de un fenol alquílico oxetilado) en 250 cc de agua se hicieron reaccionar como en el ejemplo 2) con 72,62 g de  $\gamma$ -cloroacetato de etilo (al 87,87 %, 63,53 g al 100 %). Después de 8 horas a -2°C y un pH de 9,5 se interrumpió la adición de lejía sódica, la temperatura se aumento lentamente a 20°C. Después de un tiempo de reacción de un total de 22 horas se elaboró en  
20 la forma usual. Se obtuvieron 37,82 g de succinilsuccinato de dietilo en un rendimiento del 76,5 %.

25 5) El ejemplo 2 se repitió con 13,8 g de bicarbonato sódico, 16,8 g de carbonato sódico y 1,7 g de hidróxido trimetilbencilamónico como solución al 40 % en metanol. Con 72,45 g de  $\gamma$ -cloroacetato de etilo (al 96,10 %, 96,62 g al 100%) se obtienen 45,00 g de succinilsuccinato de dietilo, correspondientes a un 83 % de rendimiento.

Rendimientos similares se obtienen con otros compuestos amónicos cuaternarios o fosfónicos:

30 Cloruro tristilbencilamónico : 79,4 %

Ioduro tetrabutilamónico : 80,1 %  
Cloruro dioctildimetilamónico : 82,6 %  
Cloruro miristildimetilbencilamónico : 84,7 %  
Bromuro tetrafenilfosfónico : 80,8 %  
5 Bromuro metoximetiltrifenilfosfónico : 76,5 %

6) 19,30 g de carbonato sódico, 3,10 g de bicarbonato sódico y 0,20 g de Natrasol 250 MXR (celulosa polihidroxietilica) se disolvieron a temperatura ambiente en 150 cc de agua destilada, se enfrió a -20°C y bajo agitación se mezcló con 10 23,9310 g de  $\gamma$ -cloroacetoacetato de etilo industrial (conteni de 87,80 %, correspondiente a 21,0114 g de producto al 100 %). Después de 22 horas a -2°C se separó por succión el succinilsuccinato de dietilo formado, se lavó con 150 cc de agua y 50 cc de metanol y se secó durante 16 horas a 80°C / 20 Torr. Se 15 obtuvieron 12,6255 g de succinilsuccinato de dietilo, p.f. 126,0 a 126,0°C, correspondiente a un rendimiento del 76,4 %.

La repetición del ensayo sin la adición de Natrasol 250 MXR dió un rendimiento de un 67,5 % de succinilsuccinato de dietilo.

20 N O T A

25 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 Suiza, 30 bajo el número 6166/74, de fecha de 7 de mayo de 1.974, acogién dose 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 la certificación

