

3. 1974

PATENTE DE INVENCION

LP-525

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

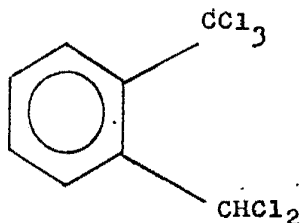
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO FTALALDEHIDICO.

Solicitante: GRUPPO LEPETIT S.p.A., entidad italiana, residente en Via Durando 38, 20158 MILANO, Italia.

Esta invención se relaciona con la preparación de ácido ftalaldehídico a partir de pentacloroxileno.

Mas particularmente, esta invención se relaciona con un método mejorado para preparar

ácido ftalaldehídico por hidrólisis de pentacloro-o-xileno de fórmula:



5
10
15
La hidrólisis de pentacloroxileno para preparar ácido ftalaldehídico en agua o en ácido clorhídrico acuoso procede muy lentamente y requiere varios días. La hidrólisis alcalina no es adecuada debido a la presencia de un grupo aldehídico en el producto de reacción deseado, que experimentaría entonces una polimerización más o menos extensiva con la formación concomitante de sub-productos de condensación y sustancias coloreadas de difícil eliminación.

20
25
30
La velocidad de hidrólisis es considerablemente aumentada mediante el empleo de catalizadores. Por ejemplo, la patente USA nº 2748.161 describe un procedimiento de hidrólisis catalítica de pentacloroxileno en presencia de un ácido sulfónico aromático elegido entre hidrocarburos aromáticos sulfonados de las series bencénica y naftalénica y los derivados halogenados, nucleares, sulfonados, de los mismos, a 90-120°C. Por otro lado, la patente USA nº 2.748.162 describe la hidrólisis de pentacloroxileno en un ácido hidrohálico acuoso, en presencia de por lo menos un haluro metálico elegido entre cloruro de zinc, bromuro de zinc, cloruro férrico, bromuro férrico, cloruro de cadmio y bromuro de cadmio, a 100-150°C. Estos procedimientos proporcionan rendimientos aceptables de ácido ftalaldehídico, pero la presencia de cantidades elevadas del catalizador empleado en la

mezcla de reacción, crea diversas dificultades técnicas en la separación, particularmente cuando la preparación se efectúa a escala industrial. Además, la presencia de iones metálicos, tales como Zn^{++} , Fe^{+++} , Cd^{++} , en los residuos, da lugar a importantes problemas de naturaleza ecológica. Es conocido que este es uno de los problemas al cual se está prestando mas atención, al objeto de preservar la salud de especies animales.

Por otro lado, la ausencia de impurezas del ácido ftalaldehídico, es esencial si este se utiliza en composiciones orgánicas sensibles a la luz, tales como las descritas en la patente británica 1.170.265 o en la patente francesa 2.016.397. Es también de extrema importancia el lograr un grado de alta pureza en el caso de que el ácido ftalaldehídico se utilice como material de partida para preparar 1(2H)-ftalazina, una sustancia de elevada utilidad comercial tanto como componente de composiciones sensibles a la luz, tales como las descritas en la patente USA nº 3.682.684 y en las patentes alemanas nos. 1.908.758, 2.042.054 y 2.139.252, como intermediario para diversas sustancias orgánicas de gran uso en todos los campos de la tecnología. De este modo, si se hace reaccionar ácido ftalaldehídico con hidrazina para preparar 1(2H)-ftalazina, o con derivados de hidrazina tales como semicarbazida o tiosemicarbazida, la presencia de trazas de metales en el ácido ftalaldehídico de partida puede catalizar la descomposición de aquellos reactantes, acompañada en ciertos casos por explosiones. De hecho, se sabe que los metales pesados en forma de sus sales y óxidos, particularmente los iones férrico, cúprico, molibdico y crómico, favorecen catalítica-

mente dicha descomposición: Véase J. D. Troyan, Properties, Production and Uses of Hydrazine, Industrial Engineering Chemistry, 45, 2608 (1953).

5 Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse elevados rendimientos de ácido ftalaldehídico a partir de pentacloroxileno, con un grado excelente de pureza, si una mezcla de pentacloroxileno y ácido ftalaldehídico en agua se calienta a una temperatura entre 80 y 180°C y preferiblemente a la temperatura de ebullición de la misma mezcla
10 de reacción.

La relación mútua de los reactantes no es crítica pudiendo variar dentro de amplios límites, aunque normalmente se prefiere que dicha relación entre pentacloroxileno y ácido ftalaldehídico sea de una parte en peso del
15 primero por al menos 0,1 partes del último, si bien no existe ningún límite superior prácticamente con respecto a la cantidad de ácido ftalaldehídico que puede estar presente incluso en un gran exceso molecular.

La cantidad de agua puede regularse según
20 la cantidad total de los dos reactantes presentes en la masa de reacción, a condición de que esté presente la cantidad estequiométrica necesaria para la hidrólisis del pentacloroxileno. La reacción procede de un modo llano con desprendimiento de cloruro de hidrógeno y termina, evidentemente,
25 tan pronto como cesa dicho desprendimiento. Al término de la reacción, la masa se diluye con agua y se enfria y la porción insoluble se recoge y se lava completamente para eliminar los iones cloro. Los cristales obtenidos están constituidos por ácido ftalaldehídico en un estado de elevada pureza,
30 obteniéndose rendimientos que oscilan entre 90 y 100%.

Debido al fácil transcurso de reacción, la preparación de ácido ftalaldehídico puede efectuarse en un aparato continuo, por ejemplo en una serie de recipientes de reacción conectados mutuamente, según la tecnología usual para los operaciones continuas, que pueden ofrecer ventajas de tiempo y coste, particularmente cuando se trabaja a gran escala.

Para fines prácticos, el pentacloroxileno y el ácido ftalaldehídico se mezclan conjuntamente en la relación mutua antes indicadas y se añade agua en una cantidad que puede oscilar entre amplios límites, a condición de que por lo menos esté presente la cantidad estequiométrica necesaria para hidrolizar el pentacloroxileno. La masa de reacción se calienta luego a 80-180°C, aunque la temperatura preferida es la de ebullición de la mezcla a presión atmosférica. Se forma cloruro de hidrógeno en la reacción que se acumula en la mezcla hasta que la satura. Para acelerar la reacción puede ser conveniente evitar concentraciones excesivas de cloruro de hidrógeno, el cual puede evacuarse a la atmósfera a partir de la zona de reacción. Por otro lado, si se usan temperaturas superiores a la de ebullición de la mezcla, será necesario trabajar en un recipiente resistente a la presión, tal como un autoclave. La hidrólisis se completa cuando cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, sucediendo esto normalmente después de 5-20 horas, en función de las condiciones elegidas de temperatura, presión y relación mutua de los dos reactantes y agua.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los modos en los cuales se puede llevar a cabo la invención, si bien no han de ser considerados como limitativos de la misma.

EJEMPLO 1

Una mezcla de 70 g de pentacloroxileno, 50 g de ácido ftalaldehídico y 70 g de agua, se refluje con agitación durante 10 horas, tras lo cual cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Se añaden unos 100 ml de agua hirviendo, gradualmente, con agitación, y la mezcla se enfría. Después de cierto tiempo, se recogen los sólidos y se lavan cuidadosamente con agua. Después de secar, se obtienen 86 g de ácido ftalaldehídico puro, p.f. 97-98°C. El rendimiento calculado, con respecto al pentacloroxileno de partida, es de 95%.

Si la reacción se efectúa bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de ácido ftalaldehídico, se necesitan por lo menos 2 días de calentamiento bajo reflujo para obtener resultados comparables.

EJEMPLO 2

Se opera del mismo modo que en el ejemplo 1, pero utilizando 70 g de pentacloroxileno, 70 g de ácido ftalaldehídico y 40 g de agua. La hidrólisis se completa después de unas 8 horas. Rendimiento, 105 g (92%) de ácido ftalaldehídico.

EJEMPLO 3

Este ejemplo constituye una operación continua de llevar a cabo el proceso de la invención.

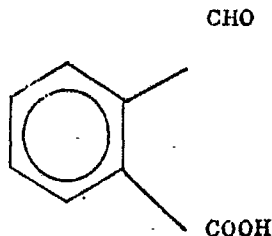
Se alimentan continuamente 200 g/hora de pentacloroxileno fundido y 85 g/hora de agua al primer recipiente de una serie de cuatro recipientes de reacción, que tienen cada uno de ellos un volumen de 1 litro, y que contienen una solución acuosa al 70% de ácido ftalaldehídico calentado a reflujo. La masa que sale del primer recipiente

de reacción pasa continuamente al segundo y así sucesivamente. El cloruro de hidrógeno formado se evacua y se recoge en agua. Una vez que el cuarto recipiente de reacción ha alcanzado las condiciones operativas, se descarga continuamente del mismo un producto, que después de la dilución 1:1 con agua caliente y enfriamiento, se recoge y seca, proporcionando 104 g/hora de ácido ftalaldehídico. El rendimiento es de 96%.

NOTA .-

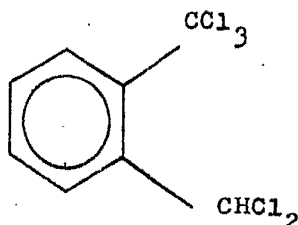
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar, que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Inglaterra, bajo el número 40984/74 de fecha de 20 de septiembre de 1.974, 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 PREPARAR ACIDO FTALALDEHIDICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar ácido ftalaldehídico, de fórmula I:



I

por hidrólisis de pentacloro-o-xileno de fórmula II:



II

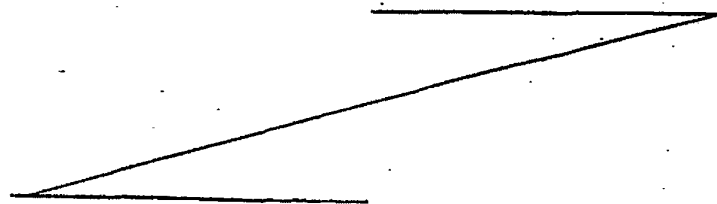
5
10
caracterizado porque comprende calentar una mezcla de pentacloro-o-xileno y ácido ftalaldehídico en agua, a una temperatura entre 80 y 180°C.

15
2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque por cada parte en peso de pentacloroxileno se utilizan al menos 0,1 partes en peso de ácido ftalaldehídico y al menos la cantidad estequiométrica de agua necesaria para la hidrólisis del pentacloroxileno.

20
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla se calienta a la temperatura de ebullición de la misma mezcla de reacción, a presión atmosférica.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno que se forma durante la reacción se evacua de la zona de reacción.

25
5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo como una operación continua.



6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la mezcla se calienta en un recipiente resistente a la presión, a una temperatura superior a su punto de ebullición, a presión atmosférica.

5

7^a.- Procedimiento para preparar ácido ftalaldehídico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

19 SET. 1975

Madrid,

GRUPPO LEPETIT S.p.A.

J. GOMEZ AGUDO Y COMPEN
P. P. Firmado: L. Gasta Fernández

