


444542

P.- 61.991 <sup>22</sup>  
HOE 75/T 01  
TRANS, TRAN  
MUCONSAURE" 

A1 444542 770601 C07C 57/46

MEMORIA DESCRIPTIVA	Inventor: C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

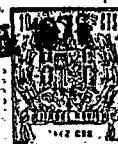
A nombre de HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 6230 Frankfurt/Main 80, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ACIDO  
TRANS, TRANS-MUCONICO"

POOR  
QUALITY



Ya es sabido preparar ácido trans, trans-  
-mucónico por bromación y deshidrobromación de ácido adí-  
pico (Annalen 256,1, Ingold J. Chem. Soc. 119 (1921) 951,  
Farmer J. Chem. Soc. 123 (1923) 2531 así como Org. Synth.  
5 volumen III, 623). No obstante, esta síntesis es larga  
y los rendimientos son moderados, por lo que apenas puede  
entrar en consideración un aprovechamiento técnico.

Se ha encontrado ahora que se llega con  
elevados rendimientos a obtener ácido trans, trans-mucó-  
nico si se hacen reaccionar con cetena glioxalacetales  
10 en presencia de catalizadores ácidos, a temperaturas de  
-30°C hasta + 60°C eventualmente también en un disolven-  
te, y se hidrolizan con un álcali los ésteres alcohólicos  
de ácido  $\beta, \beta'$ -dialcoxiadípico formados.

Como glioxalacetales entran en considera-  
15 ción los que se derivan de alcoholes de 1 a 4, preferi-  
blemente 1 a 2 átomos de carbono. Su preparación se efec-  
túa según métodos conocidos, por ejemplo, en el caso de  
glioxalmetilacetal, por puesta en ebullición durante va-  
rias horas de glioxal (al 80%) en un exceso de metanol,  
20 en presencia de ácidos como catalizador. Tras eliminar  
le metanol se puede obtener glioxalmetilacetal (tetrame-  
toxietano) en forma pura por destilación.

La reacción de los glioxalacetales con la  
25 dicetena se efectúa en presencia de ácidos de Lewis, ta-



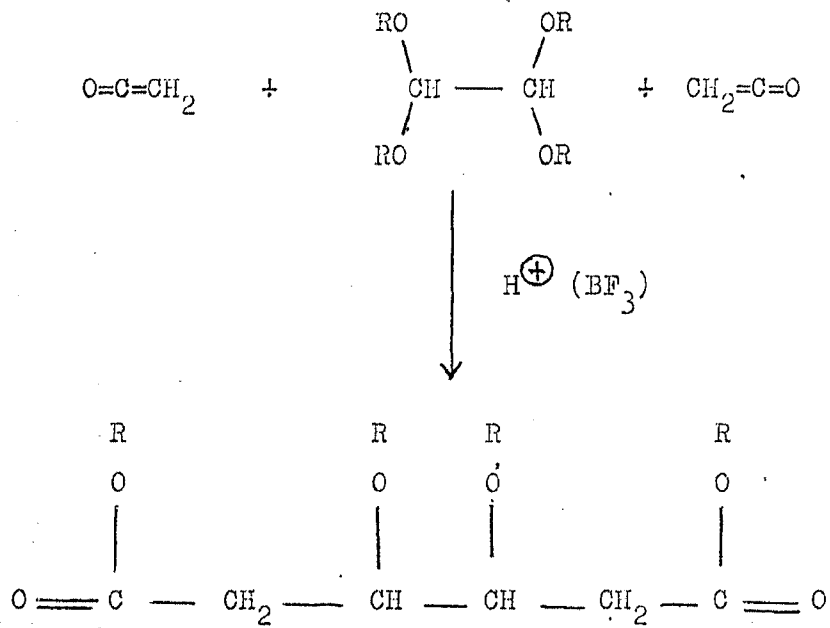
les como  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$  o preferiblemente en presencia de eterato de  $BF_3$  a temperaturas de  $-30$  hasta  $60^\circ C$ . Se puede trabajar también en presencia de un disolvente inerte tal como dietiléter, benceno o tolueno. La reacción transcurre según el siguiente esquema:

5

10

15

20



25

El éster alcohólico de ácido  $\beta, \beta'$ -dialcoxiadípico formado de este modo es luego desdoblado por tratamiento con un álcali, por ejemplo lejía de sosa



acuosa, para formar el ácido trans, trans-mucónico, que puede ser aislado desde la carga de reacción de modo usual por acidificación y separación por filtración.

5 El ácido mucónico y sus derivados consti-  
tuyen interesantes compuestos, que pueden ser polimeri-  
zados para formar valiosos productos. Sus ésteres pue-  
den ser hechos reaccionar como dieno con  $\Delta$ 1-pirrolidi-  
nociiclohexeno para formar el éster de ácido hexahidro-  
naftalen-1,4-dicarboxílico, que después de deshidrogena-  
10 ción proporciona éster de ácido 1,4-naftalendicarboxíli-  
co. Este producto mencionado en último término es un im-  
portante producto intermedio para la preparación de acla-  
radores ópticos.

15 Ejemplo:

A 0°C se introducen, con nitrógeno seco en  
alrededor de 2-3 horas, aproximadamente 65 ml de cetena  
en 90 g (0,6 moles) de tetrametoxietano (glicoxalmetilace-  
tal), a los que se han añadido 16 ml de éterato de  $BF_3$ ,  
20 procurándose enfriamiento y agitación buenos. Se agita  
posteriormente a la temperatura ambiente durante 1 hora,  
se diluye con éter y la fase en éter se agita dos veces  
con solución acuosa de sal común en la que se han disuel-  
to 30 g de  $KHCO_3$  y luego dos veces con solución pura de  
25 sal común. La fase en éter es secada con sulfato de sodio,



filtrada, el éter es eliminado y el producto de reacción bruto es destilado a 0,4 Torr.

Punto de ebullición 108-109°C. Índice de refracción  $n_{20}^D = 1,4366$ .

5 Rendimiento: 121 g (86,5% de la teoría) de éster dimetílico de ácido  $\beta, \beta'$ -dimetoxiadípico.

10 23,5 g (0,1 moles) de éster metílico de ácido  $\beta, \beta'$ -dimetoxiadípico son puestos en ebullición a reflujo durante 8 horas con una solución de 32 g de NaOH en 50 ml de agua, son enriados, filtrados con succión, disueltos en agua, precipitados a pH 1 con ácido clorhídrico concentrado, lavados con agua a neutralidad y secados. Se obtienen 12,2 g (rendimiento 86%) de ácido trans, trans-mucónico con un punto de fusión de 298-300°C.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 28 de Enero de 1.975, bajo el número P 25 03 313.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva,  
que se presentan para que sean objeto de esta solici-  
tud de Patente de Invención en España, por VEINTE años,  
son las que se recogen en las reivindicaciones siguien-  
tes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de  
ácido trans, trans-mucónico, caracterizado porque se ha-  
ce reaccionar con cetena un glioxalacetil en presencia  
de un catalizador ácido, y se hidroliza con un álcali el  
éster alcohólico de ácido  $\beta, \beta'$ -dialcoxiadípico resultan-  
15 to.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a  
-30 hasta 60°C.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en  
presencia de un disolvente.

4ª.- Procedimiento para la preparación de  
ácido trans, trans-mucónico.

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

22 ENE 1976

La presente Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

22 ENE. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder *[Signature]*

18.12.75  
JGM/.

- 7 -

*[Signature]*