



ESPAÑA

10	ES	11	456914	10	AI
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

Case "F. 2224"
PATENTE DE INVENCION

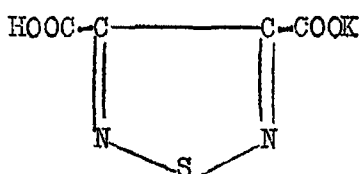
30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 21289 A/76		32 FECHA 17 Marzo 1976		33 PAIS Italia	
47 FECHA DE PUBLICIDAD		61 CLASIFICACION INTERNACIONAL COFF		62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SAL MONOPOTASICA DEL ACIDO 1, 2, 5-TIADIAZOL-3, 4-DICARBOXILICO"					
71 SOLICITANTE (S) MONTEDISON S.p.A.					
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILAN (Italia)					
72 INVENTOR (ES) Giuseppe Ribaldone y Renato Grecu.					
73 TITULAR (ES) MONTEDISON S.p.A.					
74 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial					

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de la sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,5-dicarboxílico. Mas particularmente se refiere a un procedimiento para la preparación de la sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico de la fórmula siguiente:

5.

10.



(I)

a partir de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol, un compuesto facilmente obtenible, por ejemplo mediante la ciclización de diamino-maleo-nitrilo con cloruros de S, según los métodos del arte anterior.

15.

20.

25.

La sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico es un compuesto conocido que posee aplicaciones muy interesantes como intermediario para la preparación de polímeros poliamídicos como membranas efectivas para osmosis inversa, utilizadas en el campo de desalación del agua del mar. Según es bien conocido dichos polímeros pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización interfacial de diaminas con el derivado de dicloruro de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico obtenible a su vez mediante cloración con SOCl_2 de la sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico, obtenida según este invento.

Los métodos de preparación de la sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico descritos hasta ahora en la literatura se basan en la oxida-

ción con permanganato potásico de 2,1,3-benzo-tiadiazoles. Sin embargo, estos métodos son poco apropiados para uso industrial debido a los bajos rendimientos y a las complejidades operativas.

5. Se conoce también la preparación de la sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico mediante saponificación con KOH de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol según la metodología conocida de saponificación alcalina de nitrilos. Este método consiste en calentar
10. en reflujo una suspensión del nitrilo en KOH acuoso diluido bajo elevado exceso de KOH con respecto a la cantidad estequiométrica. No obstante se ha descubierto que aplicando esta última técnica de saponificación a 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol, los rendimientos no exceden del 85% y se produce una formación inapreciable de iones de cianuro debido a
15. una reacción secundaria del KOH sobre el 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol. Además, el volumen de reacción es considerablemente grande por lo que, para el aislamiento del producto de reacción, que posee escasa solubilidad en
20. agua, se requiere una concentración de la solución al final de la reacción.

25. En cualquier caso, a estos inconvenientes debe adicionarse la presencia en las aguas de desecho de cantidades considerables de cianuros con correspondientes daños y problemas posibles de tipo ambiental.

Así pues, el objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento industrialmente factible para la preparación de la sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico que ofrezca

elevados rendimientos, reduzca al mínimo la formación de iones de cianuro y que pueda realizarse con pequeños volúmenes de reacción.

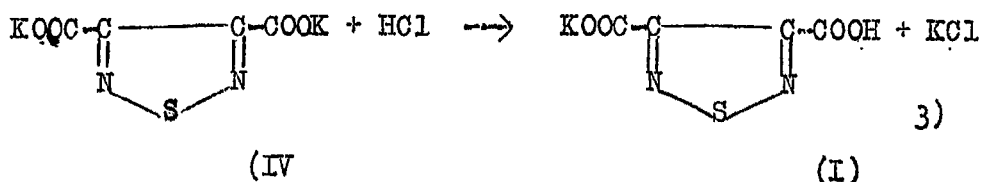
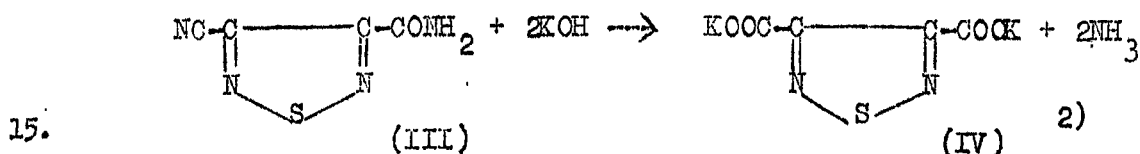
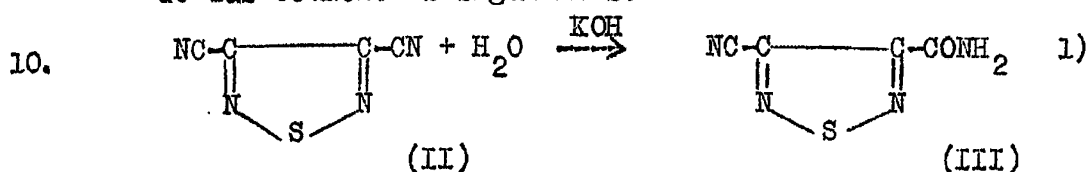
- Estos y todavía otros objetos, que aparecerán mas claramente a los expertos en el arte a partir de la descripción siguiente, se obtienen según este invento por medio de un procedimiento para la preparación de la sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico de la fórmula (I), mediante una saponificación de doble etapa del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) que se caracteriza porque el 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) se obtiene a partir de una suspensión acuosa de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) mediante hidratación con la adición de KOH acuoso a una temperatura comprendida entre 20° y 50°C, y según una relación molar 3,4-diciano-,2,5-tiadiazol (II)/KOH comprendida entre 1:0,01 y 1:0,8, y luego se somete a hidrólisis mediante una adición ulterior de KOH acuoso a una temperatura comprendida entre 85° y 100°C hasta alcanzar globalmente valores de las relaciones molares de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II)/KOH y 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II)/H₂O comprendidas, respectivamente, entre 1:2,0 y 1:2,35 para KOH y entre 1:20 y 1:23 para el H₂O y, por último, según técnicas conocidas, se separa la sal monopotásica mediante acidificación de la solución de la sal dipotásica (IV) del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico así obtenido.

El compuesto intermediario 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) de la primera etapa constituye de por sí un nuevo compuesto y a este nuevo compuesto debe

extenderse el alcance de este invento.

De la solución de sal dipotásica (IV) así obtenida se precipita luego la sal monopotásica (I) del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico mediante acidificación hasta pH = 2-3 con ácido clorhídrico o con cualquier otro ácido fuerte inorgánico, según las técnicas conocidas.

Las reacciones en que se basa el procedimiento de este invento se representan esquemáticamente por medio de las ecuaciones siguientes:



En el presente invento resulta particularmente ventajoso el empleo de soluciones comerciales de KOH cuya concentración es del orden de 38-40% en peso por cuanto pueden utilizarse directamente sin ulterior dilución alguna en agua.

Tanto el orden secuencial con el que se alimentan los reactivos, como las cantidades de KOH y H₂O y la temperatura de la primera etapa son parámetros críticos para el desarrollo correcto de la reacción y constituyen

un aspecto imprevisible del objeto de este invento.

5. Para iniciar la reacción es por tanto sustancialmente necesario que la solución de KOH se adicione a la suspensión del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol. Operando en la secuencia inversa, se obtiene como consecuencia un aumento de iones de cianuro debido a una reacción de degradación del dinitrilo (II) por medio del KOH.

10. Para la primera etapa de la reacción se utiliza de 0,01 a 0,8 moles de KOH, pero preferentemente de 0,02 a 0,7 moles por mol de dinitrilo (II). Cantidades superiores no ofrecerían ventajas por cuanto que el KOH en esta etapa no participa como un reactivo efectivo según se evidencia de la reacción 1) sino solo como un catalizador de hidratación, mientras que estas cantidades superiores pueden hacer que la reacción sea menos selectiva. El KOH se alimenta en forma de una solución, de preferencia como una solución comercial al 38-40% en peso.

20. La cantidad de agua necesaria para suspender el 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) en la primera etapa es de unos 10 moles/mol de dinitrilo (II). Esta cantidad es suficiente para asegurar una buena agitabilidad de la suspensión. Cantidades mayores no ofrecerán ventaja práctica alguna y en la etapa siguiente se requeriría el empleo de soluciones de KOH con una concentración superior a 38-40%, una concentración difícil de encontrar en el mercado, para obtener los valores finales de las relaciones molares dadas de la segunda etapa.

25.

Sin embargo, si se desea, es posible su prepa-

reacción por separado y emplear soluciones que tengan una concentración superior al 38-40% mediante disolución de KOH sólido en agua.

5. Debido a que la reacción de hidratación del dinitrilo (II) de la primera etapa es fuertemente exotérmica, es necesario que se mantenga la temperatura mediante refrigeración, a 20-50°C, para evitar que la reacción tome un desarrollo incontrolable que conduciría a una descomposición del dinitrilo (II) y a un aumento de iones de cianuro.

Bajo estas condiciones la reacción de hidratación durará entre 30 y 60 minutos, aproximadamente.

10. Operando dentro de la gama de temperatura de 20-35°C o cuando la mezcla reaccional obtenida se enfría al operarse a 35-50°C, se obtiene una mezcla heterogénea que contiene en suspensión el 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) que puede separarse mediante filtración. Sin embargo, esta operación no es necesaria para el objeto de este procedimiento, por cuando que la solución o suspensión de la cianamida (III) se utiliza directamente en la etapa de hidrólisis subsiguiente. Así pues, el procedimiento puede llevarse a cabo en forma continua o discontinua, o sea en operación por partidas, después de una separación previa de la cianamida (III).

25. La segunda etapa de este procedimiento se lleva a cabo alimentando a la solución o suspensión de cianamida (III) una solución acuosa de KOH, de preferencia a una concentración de 38-40% o mas cuando en

la primera etapa se ha utilizado, para la suspensión del dinitrilo (II), una cantidad de agua superior a 10 moles/mol de dinitrilo.

- En definitiva, la cantidad de KOH acuoso que ha de alimentarse a esta segunda etapa depende de las cantidades de KOH y H₂O ya introducidas en la primera etapa, debido a que según el presente procedimiento deben obtenerse relaciones molares totales comprendidas entre 2,0 y 2,35 moles de KOH y entre 20 y 23 moles de H₂O por 1 mol de dinitrilo (II) puesto en reacción, tal como se ha expuesto anteriormente.

Preferentemente se opera con las relaciones molares siguientes:

$$\text{Dinitrilo (II)/KOH/H}_2\text{O} = 1/2,15-2,30/21-22.$$

- Así pues, las cantidades de KOH y H₂O que han de alimentarse en la segunda etapa se determinan fácilmente sustrayendo de los valores globales antes citados las cantidades correspondientes introducidas en la primera etapa.
- Por ejemplo, cuando en la primera etapa se utilizan unos 10 moles de H₂O para suspender un mol de dinitrilo (II) y se desea alimentar globalmente 2,15-2,30 moles de KOH en forma de una solución al 38%, el agua introducida globalmente en reacción al término de la segunda etapa, con KOH a concentración del 38%, ascenderá automáticamente a 21-22 moles.

Cantidades de KOH superiores a 2,35 moles por mol de dinitrilo (II) no ofrecen ningún resultado práctico, por cuanto que representarían un des-

perdicio inútil aún bajo el aspecto del agente de acidificación que debe utilizarse subsiguientemente en cantidades proporcionalmente superiores. Además se implican superiores volúmenes de reacción y un aumento en la cantidad de sales inorgánicas que precipitan con la sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I).

5.

Por cuanto respecto a la cantidad de agua globalmente utilizada en este procedimiento, ésta representa una cantidad óptima con respecto a los rendimientos obtenidos, volúmenes de reacción y con respecto a la agitabilidad de la mezcla reaccional.

10.

La temperatura de reacción de la segunda etapa está comprendida entre 85° y 100°C, pero preferentemente está comprendida entre 90° y 95°C. Cuando se opera a estas temperaturas la duración de la reacción de hidrólisis estará comprendida entre alrededor de una hora y media y 3 horas.

15.

En general el proceso de saponificación tendrá una duración máxima de 4 horas.

20.

Al término de la reacción se obtendrá una solución de la sal potásica (IV) del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico, de la que, mediante acidificación hasta pH = 2,0-3, precipita la sal monopotásica (I) con un rendimiento superior al 95%. En calidad de agentes de acidificación pueden utilizarse ácidos inorgánicos fuertes tales como HCl, HNO₃, H₂SO₄, pero de preferencia se utiliza ácido clorhídrico en una solución acuosa concentrada. El producto así obtenido

25.

5. contiene como impureza alrededor del 10% de cloruro potásico. El producto bruto es utilizable tal cual, sin ninguna clase de purificación, en la reacción con SOCl_2 para convertirse en el dicloruro del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico, intermediario para la polimerización con las diaminas para obtener los polímeros citados destinados a utilizarse en las membranas de osmosis inversa.

10. El presente procedimiento no solo es aplicable al 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) puro sino también al producto bruto tal como se obtiene, por ejemplo, en un procedimiento objeto de una solicitud de patente independiente de la peticionaria, mediante ciclización del diamino-maleonitrilo con cloruro de tionilo. Este
15. procedimiento conduce a un producto de reacción constituido por 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol bruto (II) que, sin purificación adicional alguna, puede convertirse directamente en una sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I) de conformidad con este
20. invento.

Según un modo eficaz de operar, el procedimiento de este invento se lleva a cabo de la forma siguiente.

25. Primero se suspende un mol de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) sólido en una cantidad de agua suficiente para obtener una mezcla fácilmente agitable; luego, bajo agitación, se adicionan de 0,01 a 0,8 moles de KOH en forma de una solución acuosa. Se procede una reacción exotérmica que se controla mediante enfriamiento que mantiene una temperatura de alrededor de 20°-50°C.

En esta etapa el 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) pasa a solución mediante hidratación a 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) que es hidrosoluble y puede separarse como un sólido cuando se opera a 20° - 35°C, o puede permanecer en solución cuando se opera a temperaturas superiores de hasta 50°C. De este modo finaliza la primera etapa de la reacción.

5. A la solución o suspensión, según la temperatura utilizada, de 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) así obtenida, se adiciona (segunda etapa) una solución acuosa de KOH en cantidad tal que se obtenga una solución globalmente constituida por 2,0 a 2,35 moles de KOH y de 20 a 23 moles de H₂O valores que comprenden los de la primera etapa, con respecto a un mol de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) puesto en reacción inicialmente.

10. A continuación se calienta la masa reaccional a 85-100°C hasta que se detiene por completo la generación de amoníaco.

15. Luego se enfría a la temperatura del ambiente la solución obtenida en esta segunda etapa y luego se acidifica hasta un pH = de alrededor 2-3 con ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico. De este modo se forma un precipitado constituido por la sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I) que se separa por medio de filtración o centrifugación y por último se seca.

20. El procedimiento, merced a las condiciones de reacción selectivas, asegura elevados rendimientos

y una elevada pureza del producto, al tiempo que demuestra ser particularmente ventajoso.

En los ejemplos se evidenciaran todavía ventajas adicionales.

5. En los ejemplos siguientes, que se ofrecen únicamente con fines ilustrativos, se expone una descripción detallada del presente invento, comprendiendo también esta descripción ejemplos que cubren la conversión de la sal monopotásica (I) a dicloruro de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico, el intermediario de polimerización citado anteriormente (ejemplos 4), así como el empleo del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) bruto obtenido operando según una solución de patente copendiente de la peticionaria (ejemplo 4).
- 10.
15. Además se expone un ejemplo comparativo (ejemplo 6) llevado a cabo según la técnica conocida y un ejemplo comparativo adicional que demuestra que el orden secuencial de la alimentación de los reactivos en la primera etapa (ejemplo 5) es un aspecto crítico del invento.
- 20.

EJEMPLO 1

- En un reactor de vidrio de 750 cc provisto con baño de agua, termómetro, agitador, refrigerante de reflujo y embudo con espita, se introducen:
25. 136,13 gr (1,0 moles) de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol;
186 cc (10,3 moles) de agua.

En el embudo de alimentación se cargan 340 g de una solución de KOH con una concentración del 38% en peso (constituida por 2,3 moles de KOH y 11,7 moles de

H₂O). Luego, bajo agitación, se alimentan lentamente 85 g de la solución de KOH correspondiente a 0,575 moles de KOH y 2,920 moles de H₂O, manteniendo la temperatura estabilizada entre 45° y 50°C por medio de refrigeración.

5. Al cabo de unos 30 minutos a partir del término de la adición de la solución de KOH deja de apreciarse exotermicidad en la reacción y la mezcla reaccional, que primero es heterogénea, se vuelve ahora una solución.
10. A continuación se alimentan rápidamente los 255 g de solución de KOH (correspondiente a 1,725 moles de KOH y 8,780 moles de H₂O) y luego se calienta el conjunto de la mezcla hasta 90°C durante unas 2 horas. Al cabo de este período se detiene por completo la generación de amoníaco y se enfría la solución así obtenida hasta la temperatura del ambiente y luego se acidifica con una solución de ácido clorhídrico concentrado, hasta alcanzar un pH = 2. Luego se agita la masa reaccional a 15°-20°C durante 30 minutos y a continuación se filtra el precipitado y se seca bajo vacío en una estufa a 100°C hasta alcanzar un peso constante.
- 15.
- 20.

De este modo se obtienen 231,7 g de sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I), apareciendo como un sólido amarillo claro con un título del 90%, estando constituida la impureza por cloruro potásico.

25.

El rendimiento, con respecto al 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II), asciende al 98%. El producto, cristalizado en agua, funde a 293°C y muestra un espec-

tro de RI que resulta perfectamente igual al de una muestra comparativa auténtica de sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I).

5. El contenido de la solución de saponificación en iones CN^- , con respecto a un mol de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol puesto en reacción, asciende a $3,24 \cdot 10^{-3}$ moles.

EJEMPLO 2.

10. En el aparato descrito en el ejemplo 1 se introducen:

136,13 g (1,0 mol) de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol;
181 cc (10,0 moles) de agua.

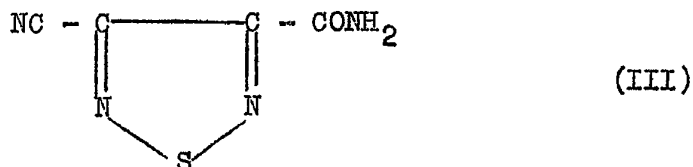
15. A la suspensión así obtenida, al tiempo que se agita, se le adicionan 3,0 g de solución de KOH a una concentración del 38% en peso (correspondiente a 0,02 moles de KOH y 0,1 mol de H_2O).

20. Se inicia con ello una reacción exotérmica que se controla manteniendo la temperatura entre 20° y 25°C por medio de refrigeración. Al cabo de unos 30 minutos se lleva a cabo la reacción de hidratación de dinitrilo (II) y se convierte la suspensión en una mezcla pastosa. A continuación se agita esta mezcla pastosa durante otros 30 minutos a la temperatura del ambiente y a continuación se filtra y el sólido resultante se lava por último con un poco de agua fría.

25. Después de secado bajo vacío hasta alcanzar un peso constante se obtienen 146,0 g de 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III), con un punto de fusión = 149-150°C.

Después de cristalización en agua se obtienen 128,6 g de producto puro que tiene un punto de fusión = 150° - 151°C. El análisis elemental, el espectro de rayos infrarrojos (I.R.) y el espectro de masa están en perfecto acuerdo con la forma estructural:

5.



10.

que forma el intermediario de reacción (III) de la primera etapa del presente procedimiento.

Este ejemplo se ha llevado a cabo con el fin de demostrar que en la primera etapa de este invento se

15.

forma el 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol mediante hidratación de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol con cantidades catalíticas de KOH acuoso.

EJEMPLO 3

En el aparato descrito en el ejemplo 1 se introducen:

20.

136,13 g (1,0 mol) de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol;
181 cc (10,0 moles) de agua.

25.

A continuación se cargan en el embudo de alimentación 318 g de una solución de KOH con una concentración del 38% en peso (constituida por 2,15 moles de KOH y 11,0 moles de H₂O); luego, bajo agitación, se alimentan 3,0 g de solución de KOH (correspondiente a 0,02 moles de KOH y 0,1 mol de H₂O). A continuación se inicia una reacción exotérmica que se controla manteniendo la temperatura entre 20° y 25°C por medio de refrigeración. Después

de unos 30 minutos termina la reacción de hidratación de dinitrilo (II) y la suspensión se transforman en una mezcla pastosa. Luego se alimenta rápidamente la solución de KOH restante, 315 g (correspondiente a 2,13 moles de KOH y 10,9 moles de H₂O), y se calienta el conjunto de la masa reaccional durante 1 hora y media a 90-95°C.

La solución así obtenida se trata de conformidad con los procedimientos del ejemplo 1, obteniéndose de este modo 228,2 g de sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I) con un título del 91%, estando representada la impureza por cloruro potásico.

El rendimiento, con respecto a 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II), es del 97,8%.

El producto cristalizado en agua presenta características químico-físicas idénticas a las del producto obtenido en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

En un reactor de vidrio, equipado con baño calefactor de agua caliente, embudo con espita, termómetro, agitador, refrigerador de reflujo mantenido a -15°C, conectado superiormente con una válvula conteniendo H₂SO₄ para el control del flujo de gas, se introduce:

108,1 g de diaminomaleonitrilo (1 mol)
357 g de SOCl₂ (3 moles).

La mezcla así obtenida se calienta bajo agitación hasta 50°C durante unas 4 horas y luego a 75°C durante 2 horas; después de este tiempo se detiene la generación adicional de HCl y SO₂. De la solución así

- obtenida se separa por destilación el exceso de cloruro de tionilo bajo presión reducida y al residuo obtenido, constituido por 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol, se adicionan 186 cc (10,3 moles) de agua. Luego se calienta la masa reaccional a 40^o-45^oC hasta la completa homogeneización, después de lo cual se cargan en el embudo de goteo 340 g de solución de KOH a una concentración del 38% en peso (constituida por 2,3 moles de KOH y 11,7 moles de H₂O) y, según el ejemplo 1, se alimentan 85 g de esta solución.
5. Con ello se produce una reacción exotérmica que se controla manteniendo la temperatura a 50^oC por medio de refrigeración. Después de unos 30 minutos a partir del final de la adición de la solución de KOH no se aprecia exotermicidad en la reacción. La solución KOH restante (255 g) se alimenta rápidamente y luego se calienta a 90^oC durante 2 horas. La solución así obtenida se deja enfriar a la temperatura del ambiente y luego se acidifica con una solución de ácido clorhídrico concentrado hasta obtener un pH = 2,5. Luego se agita la solución durante alrededor de 30 minutos más, después de lo cual se filtra el precipitado y se seca bajo vacío en una estufa a 100^oC hasta alcanzar un peso constante.
10. hasta alcanzar un peso constante.
- 15.
- 20.

- De este modo, se obtienen 221,6 de sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I) con un título del 90%, estando representada la impureza por cloruro potásico. El rendimiento, con respecto al diaminomaleonitrilo, asciende al 93%.
- 25.

Luego, según la técnica conocida, se suspenden 100 g de sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-

-dicarboxílico (I), tal como se ha obtenido anteriormente, en 760 cc de cloruro de tionilo, a lo que se adicionan luego 5 cc de dimetilformamida. A continuación se calienta en reflujo la suspensión durante unas 5 horas.

5. Luego se enfría la masa reaccional hasta la temperatura del ambiente y se filtran las sales insolubles. A continuación se somete el filtrado a destilación fraccionada, primero a la presión atmosférica para recuperar el exceso de cloruro de tionilo y luego bajo vacío, recogiendo la fracción con punto de ebullición igual a
10. 75^o-77^oC/0,5 mm de Hg.

Bajo enfriamiento el destilado da una masa sólida de 86,9 g constituida por el clorhidrato de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico.

15. La espectro de R.I. del producto así obtenido es perfectamente idéntico al de una muestra comparativa auténtica de dicloruro del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico, lista para los usos subsiguientes como el intermediario para la preparación de membranas de osmosis inversa.
- 20.

EJEMPLO 5.

(se utiliza la secuencia de alimentación inversa de 3,4-dicloro-1,2,5-tiadiazol a la solución de KOH con respecto al ejemplo 1).

25. Se utiliza el mismo equipo descrito en el ejemplo 1. En el embudo de alimentación se cargan 340 g de una solución de KOH con una concentración del 38% en peso (constituida por 2,3 moles de KOH y 11,7 moles de H₂O) y luego se alimentan en el reactor 85 g

de esta solución y 186 g de agua. Manteniendo la temperatura a 45^o-50^oC, bajo agitación, se adicionan durante unos 30 minutos 136,13 g (1,0 mol) de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II). A la solución así obtenida se alimentan rápidamente los 255 g restantes de solución de KOH al 38% y luego se calienta el conjunto hasta 90^oC durante unas 2 horas.

Después de este período de tiempo cesa por completo la generación de amoníaco y la solución así obtenida, después de enfriamiento a la temperatura del ambiente, se acidifica con una solución de ácido clorhídrico concentrado, hasta obtener un pH = 2. Luego se agita la solución durante 30 minutos a 15-20^oC y luego se filtra el precipitado y se seca bajo vacío, en una estufa a 100^oC, hasta obtener un peso constante.

De este modo se obtienen 214,6 g de sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I), con un título del 89,5%.

El rendimiento, con respecto al 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II), asciende al 90,5%.

El contenido de iones CN⁻ en la solución de saponificación, con respecto a un mol del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol puesto en reacción, asciende a 15,1. 10⁻³ moles. Este ejemplo evidencia que, cuando el orden de alimentación o secuencia de los reactivos se invierte como consecuencia se obtendrá un aumento considerable de la cantidad de iones CN⁻ en la solución al final de la reacción. En efecto, cuando los resultados obtenidos en el ejemplo 1 se comparan con los de este ejemplo 5, se apreciará que

la cantidad de iones CN^- ha variado de $3,24 \cdot 10^{-3}$ a $15,1 \cdot 10^{-3}$ moles, con un aumento de aproximadamente el 500 %.

EJEMPLO 6

(De comparación con el arte anterior).

5. En un reactor de vidrio de 2000 cc equipado con baño calefactor, termómetro, agitador, refrigerador de reflujo y tubo de absorción para la insuflación de nitrógeno, se introducen: 136,13 g (1,0 mol) de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) y una solución obtenida disolviendo
10. 200 g de KOH al 85% (3,0 moles) en 1600 cc (88,83 moles) de agua. Tan pronto como se inicia la agitación se produce una reacción ligeramente exotérmica que hace que se eleve la temperatura hasta 30°C. Se insufla nitrógeno a través de la solución y se calienta el conjunto a un lento
15. reflujo durante 30 minutos y luego a un reflujo más rápido durante unas 2 horas, insuflando a su través una cantidad mayor de nitrógeno. Durante esta fase se sustituye el agua evaporada para mantener constante el nivel de la solución. Luego se concentra la solución para reducir el volumen de reacción hasta la mitad, aproximadamente.
20. A continuación se decolora por dos veces con carbón decolorante y se neutraliza parcialmente con 187,2 (2,25 moles) de una solución de ácido clorhídrico a concentración del 37%.
25. Luego se enfría la masa reaccional con un baño de hielo, se filtra a continuación el precipitado y se lava con agua fría repetidamente con un total de 250 cc y luego con acetona. Después de secado bajo vacío en una estufa a 100°C, hasta obtener un peso constante, se obtienen

189,9 g de sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico (I), con un título del 95%.

El rendimiento, con respecto al 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) asciende al 85%.

5. El contenido en iones CN^- en la solución de saponificación, con respecto a un mol de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol puesto en reacción, asciende a $16,10^{-3}$ moles. Este ejemplo se llevó a cabo según el arte anterior (R.N. Mac. Donald, W.H. Sharkey en "Journal of Polymer Science", 11 2519 (1973)).

10. En comparación con el procedimiento de este invento debe destacarse que:
- Los rendimientos en sal monopotásica de ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico son inferiores.
15. - El contenido en iones CN^- es superior y, por tanto, se requiere una mayor cantidad de agente bonificante (normalmente cloro).
- El consumo de KOH es superior y por tanto es mayor el consumo de agente neutralizante (HCl concentrado).
20. - Desde el punto de vista tecnológico el proceso comparado es más complejo que el del invento por cuanto requiere una etapa de concentración y una doble decoloración con carbón de la solución de saponificación.
- A igual volumen la productividad es inferior que la
25. del procedimiento de este invento. En efecto, comparando el ejemplo 1 con este ejemplo 6, se aprecia que las cantidades de sal monopotásica con pureza al 100% referido a la unidad de volumen de reacción son las siguientes:

Ejemplo 1:

Volumen - alrededor de 400 cc (21 moles de H₂O);

Cantidad de sal monopotásica pura al 100% obtenida =

231,7 g. 0,90 = 208,5 g;

5. Rendimiento específico: $\frac{208,5}{400} = 0,52$ g/cc de volumen.

EJEMPLO 6:

Volumen de unos 1600 (88,83 moles de H₂O);

Cantidad de sal monopotásica para el 100% obtenida =

189,9 g. 0,95 = 180,4 g;

10. Rendimiento específico = $\frac{180,4}{1600} = 0,11$ g/cc de volumen.

Según el procedimiento de este invento el rendimiento resulta ser de unas 5 veces superior.

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 21289 A/76 del 17 de Marzo de 1976.

20. 1. Procedimiento para la preparación de sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico, (I) mediante saponificación de doble etapa de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II), caracterizado porque en una primera fase del proceso se forma el 3-ciano-4-carbamoyl-1,2,5-tiadiazol (III) de una suspensión acuosa de
25. 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) mediante hidratación catalítica con la adición de KOH acuoso a una temperatura comprendida entre 20° y 50°C y según una relación molar 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II)/KOH comprendida entre 1:0,01 y 1:0,8; y porque en una segunda fase del proceso,

- se somete a hidrólisis mediante nueva adición de KOH acuoso a una temperatura comprendida entre 85° y 100°C, hasta obtener valores globales de relación molar de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II)/KOH y de 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II)/H₂O respectivamente comprendidos entre 1:2,0 y 1:2,35 para el KOH y entre 1:20 y 1:23 para el H₂O y, por último, se separa, según métodos conocidos, la sal monopotásica mediante acidificación de la solución de la sal dipotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico así obtenido.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en la reacción de hidratación catalítica del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) la relación molar 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol/KOH está comprendida entre 1:0,02 y 1:0,7.
 3. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la reacción de hidratación catalítica del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) el material de partida 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol se suspende, de preferencia, en unos 10 moles de agua.
 4. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la reacción de hidratación catalítica del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II) se efectúa en el orden secuencial dado adicionando a éste la solución acuosa de KOH.
 5. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza directamente la solución acuosa obtenida del 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III).

5. 6. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al final de la reacción de hidratación catalítica del 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II), se separa el 3-diciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) mediante enfriamiento hasta una temperatura inferior a unos 35°C.

10. 7. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las relaciones molares 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (II)/KOH/H₂O globalmente obtenidas son iguales, de preferencia, a 1/2,15 - 2,30/21-22, respectivamente.

15. 8. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la hidrólisis del 3-ciano-4-carbamoil-1,2,5-tiadiazol (III) se lleva a cabo, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre 90°C y 95°C.

20. 9. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza una solución acuosa de KOH con una concentración ponderal comprendida entre 38% y 40%.

10. Procedimiento para la preparación de sal monopotásica del ácido 1,2,5-tiadiazol-3,4-dicarboxílico.

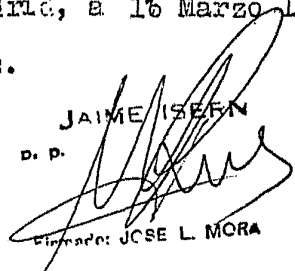
25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 Marzo 1977

p.a.

JAI ME ISEEN

D. P.



Dirigido: JOSE L. MORA