

182639

102639

P - 2722.



-6 AGOS. 1940

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de Diwag Chemische Fabriken Aktiengesellschaft,
entidad alemana, establecida en Berlin-Waidmannslust,
Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ESTERES DEL
ACIDO β -HALOGENALKILCLOROCARBONICO".

=====

Se ha descubierto que se pueden obtener
ésteres del ácido β -halogenalkilclorocarbónico, ha-
ciendo actuar con agitación sobre una solución de fos-
geno en un disolvente orgánico indiferente la alkilha-



logenhidrina. La transformación se realiza con extrema rapidez. Por eso es adecuado trabajar a las temperaturas mas bajas que sea posible. Se recomienda para recoger el ácido clorhídrico añadir bases orgánicas, por ejemplo, piridina o dimetilanilina y separar los clorhidratos formados.

Se conoce la preparación de ésteres del ácido β -halogenalkilclorocarbónico, haciendo influir sobre alquilhalogenhidrina, en ausencia o en presencia de bases orgánicas, fosgeno en forma pura (Houben Die Methoden der organischen Chemie vol. 3, parte especial, segunda edición 1923, páginas 6 y C 1928, I 1963). Esta transformación que debe realizarse en el tubo de bomba, necesita de 5 a 8 días para terminarse, y tiene el inconveniente de que el trabajo con fosgeno no diluido no deja de ser peligroso.

El nuevo procedimiento evita estos inconvenientes, porque una solución de fosgeno en disolventes indiferentes, por ejemplo, en toluol o benzol, se puede trabajar con mucho menos peligro. Como otra ventaja se ha descubierto que la transformación se realiza mucho mas rápidamente que por el procedimiento conocido. Contra un tiempo de reacción de 5-8 días, la transformación según el nuevo procedimiento puede terminar ya a las 16 horas.

En Houben, Die Methoden der organischen Chemie, tercera edición, vol. 3, parte especial, 1930,



162639

página 8, se describe un procedimiento para la preparación de éster metílico del ácido clorofórmico, en el cual por una mezcla diluida con éter, de alcohol etílico absoluto y dimetilanilina, se hace pasar fosgeno.

5 En contraste con esto, según el invento es esencial para la obtención de ésteres del ácido 3-halogenalkilclorocarbónico, que el fosgeno se ponga en acción disuelto en disolventes orgánicos indiferentes.

10 Agitando se deja fluir en las alquilhalogenhidrinas, como por ejemplo, la bromhidrina etilénica o bromhidrina propilénica, a las que en su caso se han añadido bases orgánicas anhidras, por ejemplo, dimetilanilina o piridina, soluciones de fosgeno en toluol o benzol con un contenido de, por ejemplo, 20% de fosgeno,
15 enfriando la materia con una mezcla de hielo y sal común. Al cabo de unas 16 horas se ha realizado la transformación. Se separa del clorhidrato formado, se evapora el disolvente a presión reducida y se rectifica el éster en el vacío.

20

- Ejemplo 1 -

Ester del ácido 3-brometilclorocarbónico.
co.

A 626 g de bromhidrina etilénica se añaden 606 g de dimetilanilina, y agitando se añaden a
25 gotas hasta 3.600 cmc. de solución al 20% de fosgeno en toluol, que se enfría a unos -18° C con una mezcla de hielo y sal común. Al cabo de unas 5 horas ha fluí-



162639

do toda la mezcla que se deja, con agitación, en la
mezcla frigorífica que se derrite lentamente. Al cabo
de unas 16 horas la transformación está terminada. En
el fondo de la vasija se ha depositado, como un jarabe
5 espeso, clorhidrato de dimetilanilina. Se separa del
sedimento, se recoge éste con agua de hielo y se extrae
con éter. Se incorpora el extracto etéreo a la solu-
ción de toluol, se lava ésta dos veces con agua de hie-
lo, se seca con sulfato magnésico, se filtra y se eva-
10 pora el disolvente a presión reducida. El residuo se
fracciona en el vacío. El rendimiento es de 732 g de
éster del ácido β -brometilclorocarbónico de K_p 10/11
mm 58-60a.

- Ejemplo II -

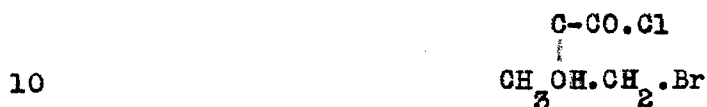
15 Ester del ácido 3-bromo-2-propilencloro-
carbónico.

A 70 g de bromhidrina propilénica de la
fórmula $\text{CH}_3\text{.CH(OH).CH}_2\text{.Br}$ se añaden 61 g de dimetilani-
lina, y agitando y a gotas se añaden 375 g de solución
20 al 20% de fosgeno en toluol que se ha enfriado a unos
-18° C con una mezcla de hielo y sal de cocina. Al ca-
bo de 1 hora ha fluído toda la mezcla que se deja con
agitación en la mezcla frigorífica que se derrite len-
tamente. Al cabo de algunas horas la reacción ha ter-
25 minado. El clorhidrato de dimetilanilina se ha deposi-
tado en el fondo de la vasija como un jarabe denso. Se



162639

5 separa del sedimento, se recoge el residuo con agua de hielo y se extrae esta solución con éter. El extracto etéreo se incorpora a la solución de toluol, se lava ésta dos veces con agua de hielo, se seca con sulfato magnésico, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se fracciona en el vacío y representa el éster del ácido 3-bromo-2-propilenclorocarbónico de la fórmula,



Kp 16/18 mm 71-73, 5g. El rendimiento es de 45 g.

- Ejemplo III -

Ester del ácido 3-brometilclorocarbónico.

15 A 360 cmc de una solución al 20% de fosgeno en toluol se añaden a gotas, a menos de 50, 62,5 g de bromhidrina etilénica. Una vez que el contenido del matraz se ha calentado a la temperatura ambiente, el toluol se elimina por destilación a presión reducida.

20 El residuo que queda se fracciona en el vacío. El rendimiento es de 43 g de éster del ácido 3-brometilclorocarbónico de Kp 11,5 mm 58-60g.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 7 de Agosto de 1942, bajo el número D. 88.500 IVa/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.



-6

162639

----- N O T A -----

----- oOo -----

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

5
10
15
19. Un procedimiento de obtener ésteres del ácido β -halogenalkilclorocarbónico por transformación de las correspondientes alquilhalogenhidrinas con fosgeno, en su caso en presencia de bases orgánicas como piridina o dimetilánilina, caracterizado porque sobre una solución de fosgeno en un disolvente orgánico indiferente se hace actuar, agitando, la alquilhalogenhidrina, adecuadamente a bajas temperaturas, y el producto de transformación se liberta del disolvente, así como en su caso del clorhidrato de la base orgánica formado, y se purifica en la forma habitual.

20
22. Un procedimiento para obtener ésteres del ácido β -halogenalkilclorocarbonico.

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

Esta memoria consta de seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 6 AGOS. 1943
Madrid,

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder

cg/.