

171885



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

171885

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION", a favor de la razón social suiza J.R. GEIGY A.-G., de Basilea (Suiza).--

- . -

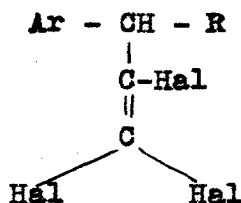
MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden condensar tricloro-
ó tribromo-acroleína, o sus derivados capaces de reacción,
como, vb.: pentacloropropeno, con 1 ó 2 moles de compuestos
aromáticos que contengan hidrógeno apto de reacción. De pre-
5. ferencia, se trabaja en presencia de medios de condensación
apropiados, como ácido sulfúrico, cloruro de cinc, cloruro de
aluminio, fluoruro bórico, etc. En los productos de condensa-
ción de 1 mol de aldehído, o respectivamente derivado capaz
de reaccionar, y 1 mol de compuesto aromático, puede eventual-
10. mente, el substituyente en posición- α respecto al arilo
(grupe hidroxilo, halógenos, etc.), ser transformado ulterior-
mente. Así se puede llegar, vg., por condensación ulterior con
un segundo mol de combinación aromática, a compuestos diaríli-
cos asimétricos. Los carbóles que se van originando, por con-
15. densación de 1 mol de aldehído y 1 mol de combinación aromáti-

171885



ca, se pueden, vg., esterificar o eterificar. El halógeno de ésteres de haluro de hidrógeno respectivos, puede substituirse, por ejemplo, por los radicales CN, SCN, etc., o los radicales de aminas, alcoholes, fenoles, etc. De esta manera se acaba por obtener compuestos de la fórmula general



10. en la cual significan

Ar un radical aromático, no substituído o substituído potestativamente, engarzado asimismo sobre un heteroátomo, o una agrupación de heteroátomos,

R halógeno, un grupo hidroxilo, o un radical orgánico, y

15. Hal cloro o bromo.

Como compuestos aromáticos apropiados, se citan, por ejemplo, los siguientes, aunque sin limitar a los mismos la reivindicación de la invención: benzol, toluol, o-, m-xilol, clorobenzol, bromobenzol, diclorobenzol, o-clorotoluol, fenol, cresoles, xilenoles, halógenofenoles, p-clorotiofenol, p-cloroanilina, anisol, o-cloroanisol, hidrindeno, tetralina, naftalina, halógenonaftalinas, etc.

Los nuevos productos de condensación pueden ser empleados en parte como productos intermedios, así como también como medios para combatir parásitos.

25.

EJEMPLO 1.

23 partes de pentacloropropeno son mezcladas con 50 partes de clorobenzol, y añadidas a gotas a 20°, bajo agitación, a una mezcla de 40 partes en volumen de Oleum (26 % SO₃) y 60 partes en volumen de monohidrato de ácido sulfúrico. Seguida-

30.

171885



mente se calienta, durante 2 horas bajo agitación, a 35°, virtiéndose en agua una vez terminada la transformación. Las partes volátiles son expulsadas con vapor de agua, el residuo es separado mediante éter y destilado en el alto vacío. El

5. α, α -bis-(4-clorofenil)- β, γ, γ -tricloropropeno deseado se transforma bajo 0,3 mm Hg a 180-182° en forma de líquido espeso, y acusa buenas propiedades insecticidas.

EJEMPLO 2.

10. 30 partes de pentacloropropeno son mezcladas con 120 partes de o-diclorobenzol, adicionándose a una temperatura comprendida entre 0-5° 6 partes de cloruro de aluminio. Se sigue agitando a temperatura ambiente, durante 12-18 horas aproximadamente, virtiendo el producto de reacción en agua, y se separa el o-diclorobenzol excesivo por destilación con vapor de agua. El residuo es acogido en éter y destilado en el alto vacío. El α, α -bis-(3,4-diclorofenil)- β, γ, γ -tricloropropeno deseado se transforma bajo 0,2 mm Hg, a 218°, en un aceite viscoso de buen rendimiento.

EJEMPLO 3.

20. 60 partes de toluol son mezcladas con 36 partes de tricloroacroleína, añadiéndose a gotas bajo enfriamiento, mediante hielo, 44 partes de monohidrato de ácido sulfúrico, luego se calienta, durante 2 horas, a 45-50°, virtiéndose acto seguido la mezcla de reacción sobre hielo. Las partes volátiles, con vapor de agua son expulsadas, destilándose el residuo en el alto vacío. El α, α -bis-(4-metilfenil)- β, γ, γ -tricloropropeno se transforma, a 172° bajo 0,6 mm Hg, en un líquido viscoso.

EJEMPLO 4.

30. 30 partes de pentacloropropeno, son mezcladas con 120 partes de benzol, añadiéndose a 0-5° 6 partes de cloruro de

171885

18



aluminio. Después de un breve tiempo, se realiza una vehemente reacción bajo efervescencia, subiendo la temperatura a aproximadamente 20°. La reacción se habrá ido extinguiendo, y aún se agitará durante la noche, a temperatura ambiente, y luego se vierte el producto de reacción en agua. Las materias de partida sobrantes, son expulsadas mediante vapor de agua, destilándose el residuo en el alto vacío. El α, α -bis-fenil- β, γ, γ -tricloropropeno, es un líquido espeso, incoloro, del punto de ebullición 146-147°, a 0,15 mm Hg, surtiendo un efecto tóxico muy fuerte contra insectos y sus estados de desarrollo.

EJEMPLO 5.

20 partes de pentacloropropeno son mezcladas con 100 partes de anisol, adicionándose 5 partes de cloruro de aluminio. Luego se mantiene la temperatura durante 8 horas bajo buena agitación, a 45-50°, y se continúa agitando; seguidamente, aún durante 12 horas, a temperatura ambiente. Después de la descomposición de la masa de reacción, mediante agua, y separadas las partes volátiles por destilación con vapor de agua, el producto de condensación es fraccionado en al alto vacío. Se obtiene el α, α -bis-(4-metoxifenil)- β, γ, γ -tricloropropeno deseado, con buen rendimiento.

EJEMPLO 6.

120 partes de tetralina son mezcladas con 30 partes de pentacloropropeno, añadiéndose bajo enfriamiento con agua, 10 partes de cloruro férrico anhidro. Se agita durante la noche, a temperatura ambiente, terminando de elaborar el producto de reacción del modo usual. Se obtiene el α, α -bis-tetrahidronaftil- β, γ, γ -tricloropropeno.

30.

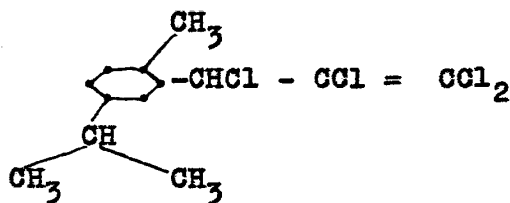


171885

EJEMPLO 7.

120 partes de cimol son mezcladas con 30 partes de pentacloropropeno, adicionando entre 0-5° 6 partes de cloruro de aluminio, Se sigue agitando, como se describe anteriormente, durante 18-24 horas, terminando de elaborar de la manera acostumbrada el producto de reacción, Una vez lavado a fondo, se destila en el vacío. A 110-120° y 0,5 mm Hg va pasando una cantidad reducida del producto de condensación sencillo, de -probablemente- la siguiente fórmula

10.



15.

luego sigue a 165-170°, bajo 0,2 mm Hg α, α -bis-cimil- β, γ, γ -tricloropropeno.

EJEMPLO 8.

120 partes de cimol son mezcladas con 30 partes de pentacloropropeno, agregándose 10 partes de cloruro de cinc pulverizado. Se calienta durante 5 horas, a 80-90°, virtiendo luego en agua, y se sigue acabando la elaboración del modo usual. Se obtiene una mezcla del producto de condensación simple y doble.

20.

EJEMPLO 9.

29 partes de p-clorotiofenol son diluídas en 100 partes de alcohol, adicionando 12 partes de potasa cáustica. Luego se agregan 21 partes de pentacloropropeno, hirviéndose hasta que queda terminada la segregación de cloruro de potasio. Al lado de un poco de α -(4-clorofenil-tio)- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -tetracloropropeno, se va originando α, α -bis-(4-clorofenil-tio)- β, γ, γ -tricloropropeno.

25.

30.

171885⁻⁶⁻



171885

EJEMPLO 10.-

Una mezcla de 100 partes de toluol y 200 partes de tricloroacroleína, es introducida bajo enfriamiento en 300 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, y agitada alrededor de 2 horas. Luego se vierte sobre hielo, recogiendo el producto de reacción en éter. Se obtiene α -tolil- α -oxi- β, γ, γ -tricloropropeno. Este oxicompuento puede ser esterificado según métodos conocidos, vg., con cloruro de acetilo, o ser eterificado, vg., con sulfato dimetílico.

10. EJEMPLO 11.-

31 partes del producto de condensación simple de cimol con pentacloropropeno (según el Ejemplo 7), son mezcladas con 150 partes de benzol, añadiéndose 6 partes de cloruro de aluminio, y agitada ulteriormente la mezcla durante 18-24 horas, a temperatura ambiente. Se obtiene, después de la elaboración acostumbrada, el α -cimil- α -fenil- β, γ, γ -tricloropropeno.

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente N^o 98919, depositada en Suiza en 19 de Diciembre de 1944, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes rei-

171885

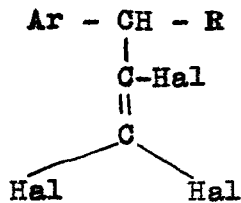
171885¹⁸



vindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación, o sean compuestos de la fórmula general

5.



en la cual significan

10.

Ar un radical aromático, no sustituido, o sustituido potestativamente, engarzado asimismo sobre un heteroátomo, o una agrupación de heteroátomos,

R halógeno, un grupo hidroxilo, o un radical orgánico, y

Hal cloro o bromo,

15.

caracterizado el procedimiento en cuestión, porque se hace reaccionar tricloro- o tribromoacroleína, o sus derivados capaces de reacción, preferentemente en presencia de medios de condensación, sobre compuestos aromáticos con hidrógeno sustituible.

20.

2ª.- Procedimiento según la anterior reivindicación, caracterizado porque en el caso de la condensación de los componentes de reacción, en la proporción aproximada de 1:1, el grupo hidroxilo existente en los productos de condensación, o respectivamente, el grupo hidroxilo esterificado, es substituído por radicales orgánicos.

25.

3ª.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación;

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de siete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 18 Diciembre 1945.-

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.