



9 2 63 30

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCIÓN DE LOS ÁCIDOS 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO Y 2,4,5 TRICLOROFENOXIACÉTICO, Y SUS SALES O ÉSTERES", a favor de DON PEDRO GUITART PUJOL, de nacionalidad española, domiciliado en SAN ADRIAN DE BESOS (Barcelona), Avda. José Antonio, nº 140.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en la obtención de los ácidos 2,4 diclorofenoxiacético y 2,4,5 triclorofenoxiacético y sus sales o ésteres, más concretamente se refiere la invención a un proceso operatorio que se basa en el aprovechamiento de primeras materias residuales de poco valor.

10. Es mundialmente conocido el empleo de alguno compuestos clorofenoxiacéticos como herbicidas selectivos. Tienen grandes ventajas sobre todos los productos inorgánicos usados hasta entonces como herbicidas. Actúan al ser absorbidos por la plan-



26 EN

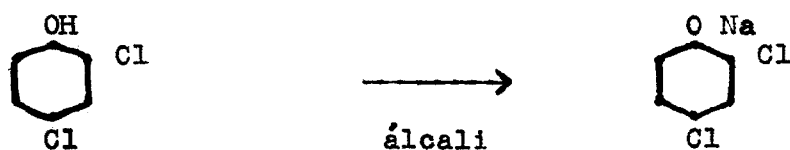
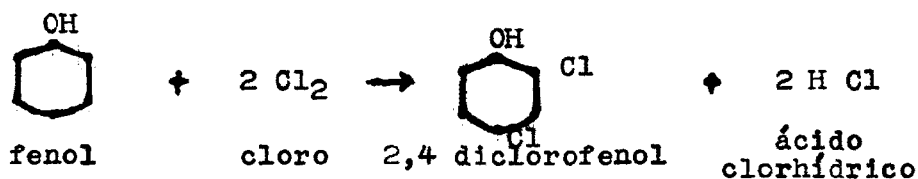
ta, provocando un crecimiento celular que no es tolerado por igual por todas las plantas, o sea que su efecto, en ciertas condiciones y dosis, es selectivo. Los tratamientos no tienen efecto residual en el suelo. Ya en pequeñas cantidades son muy eficientes.

Entre los compuestos más usados están el ácido 2,4 diclorofenoxiacético y el ácido 2,4,5 triclorofenoxiacético, ya sea en forma de sales o ésteres.

Recientemente, y sobre todo aquí en España, la forma de uso más conveniente parece ser -y por muchas razones- la de los ésteres de los ácidos mencionados. Estos ésteres se presentan al mercado formulados en disolventes orgánicos, agentes emulsificantes, mojantes y adherentes; de tal modo que, disueltos en gran cantidad de agua, la materia activa queda dispersada, y por pulverización aplicada sobre las plantas éstas lo absorben.

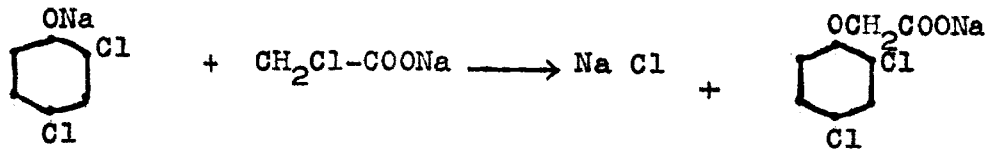
Generalmente se obtienen a partir de fenol, según el siguiente esquema de reacciones:

A) Obtención del éster etílico del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.



Diclorofenol

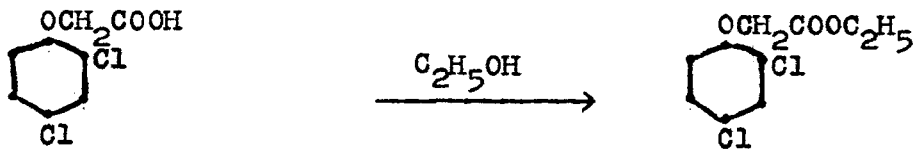
2,4 diclorofenolato



Diclorofenolato monocloroacetato Cloruro 2,4 diclorofeno-  
sódico sódico xiacetato sódico

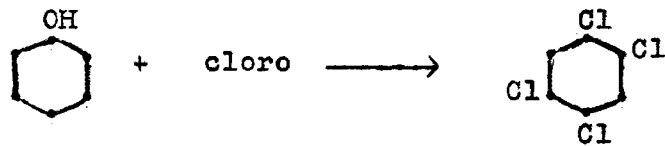


Diclorofenoxiacetato ácido clorhídrico ácido 2,4 diclorofeno-  
sódico xiacético



Ácido 2,4 diclorofenoxiacético alcohol etílico éster etílico del ácido  
2,4 diclorofenoxiacético

B) Obtención del éster etílico del ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético

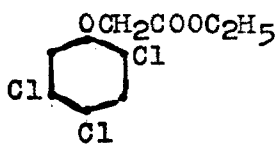


Fenol

2,4,5 triclorofenol

El triclorofenol es sometido al mismo tratamiento que el descrito anteriormente para el tetraclorobenzol, obteniéndose el compuesto:

2 2 6 3 3 0



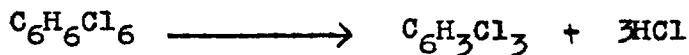
Éster etílico del ácido  
2,4,5 triclorofenoxiacético

5. Este procedimiento parte de fenol como materia prima, que es un producto caro. En la presente patente se expone un procedimiento cuya materia prima base es un subproducto de otra fabricación, para el cual no se ha encontrado hasta ahora su total aplicación y, por lo tanto, se acumula como residuo en todas las fábricas que lo producen.

10. A saber: en la fabricación del Lindano, el 80% del benceno utilizado como materia prima no se aprovecha como insecticida por quedar transformado en isómeros del hexacloro-ciclohexano, que son inactivos. Se conocen como isómeros alfa beta.

15. El objeto de la invención consiste en aprovechar estos isómeros para transformarlos en ácidos 2,4 diclorofenoxiacético y 2,4,5 triclorofenoxiacético, según el siguiente proceso:

20. Los isómeros alfa beta son descompuestos térmicamente, en presencia de ciertos catalizadores, en triclorobenzol y ácido clorhídrico. Al mismo tiempo se calienta suficientemente para recoger el triclorobenzol formado por destilación:



25. El triclorobenzol es rectificado nuevamente por destilación, separando el 75% de una porción que contiene principalmente 1,2,4 triclorobenzol, producto que calentado con sosa cáustica y alcohol metílico a 170°C. en autoclave es transformado a 2,4 diclorofenolato sódico:





EJEMPLO 1

Se calientan 175 partes de isómero alfa del hexaclorociclohexano a 220/300°C. en presencia de sales de hierro como catalizador, obteniendo 100 partes de triclorobenzol y 171 partes de ácido clorhídrico 30%.

5. Este triclorobenzol da por destilación 75 partes de una fracción comprendida entre 210° y 215°, que contiene principalmente 1,2,4 triclorobenceno.

10. Calentando 403 partes de triclorobenzol en autoclave a 170°C. juntamente con 1120 partes en volumen de alcohol metílico y 216 partes de sosa cáustica durante 6 horas, se deja enfriar a 65°C; se calienta nuevamente para separar por destilación el alcohol metílico empleado, se trata con vapor de agua para descomponer el 2,4 diclorofenil éter, formado como producto intermedio, obteniéndose 1024 partes en volumen de una solución de triclorofenolato sódico al 40% de volumen.

15. Se tratan 113 partes de diclorofenol en forma de fenolato al 40% con 73 partes de ácido monocloroacético y 36 partes de sosa cáustica sólida. Se calienta lentamente a 100°, agitando durante una hora; se acidula con ácido clorhídrico, se deja enfriar, se diluye, se filtra, lava y seca. Obteniéndose 125 partes de ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

EJEMPLO 2

25. Se tratan 300 partes de triclorobenzol con 111.5 partes de cloro a 110°C en proceso continuo. El líquido destilado obtenido, compuesto de una mezcla de varios isómeros, es enfriado a 15°. Los cristales formados del isómero 1,2,4,5 tetraclorobenzol se filtran, lavan y secan. Se obtienen 100 partes de tetraclorobenzol.

30. 480 partes de tetraclorobenzol son tratadas como el tri-



clorobenzol con ácido monocloroacético y sosa cáustica y en las mismas condiciones explicadas en el Ejemplo 1, obteniéndose 336 partes de ácido 2,4,5 triclorofenoxiacético.

5. La presente invención dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle a las indicadas a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, con las proporciones, tiempos y temperaturas de reacción más convenientes en cada caso, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

15. 1. Perfeccionamientos en la obtención de los ácidos 2,4 diclorofenoxiacético y 2,4,5 triclorofenoxiacético, y sus sales o ésteres, caracterizado esencialmente por el hecho de someter los isómeros alfa beta, del hexaclorociclohexano inactivos, residuales en otras fabricaciones, a un proceso operatorio que comprende una descomposición térmica de los mismos en triclorobenzol y ácido clorhídrico operando en presencia de catalizadores, al mismo tiempo que se calienta suficientemente para recoger por destilación <sup>el</sup> triclorobenzol formado, se rectifica el triclorobenzol por destilación separando el 75% de una porción que contiene principalmente 1,2,4 triclorobenzol, producto que, calentado con sosa cáustica y alcohol metílico a 170°C en autoclave es transformado en 2,4



diclorofenolato sódico, de cuyo producto tratado como es conocido, se obtiene el ácido 2,4 diclorofenoxiacético o bien su éster.

5. 2. Perfeccionamientos según la anterior reivindicación, por los cuales el triclorobenzol obtenido en el proceso anterior se trata con el cloro, y da lugar al tetraclorobenzol, constituido por una mezcla de varios isómeros, que enfriándola a 15°, separa cristales formados exclusivamente por el isómero 1,2,4,5 que se trata en autoclave con sosa cáustica y alcohol metílico a una temperatura de 170°C para obtener el triclorofenolato sódico, que tratado con ácido monocloroacético y luego con alcohol etílico, forma el éster etílico del ácido 2,4,5 triclorofenoxiacético.

10. 3. Perfeccionamientos en la obtención de los ácidos 2,4 diclorofenoxiacético y 2,4,5 triclorofenoxiacético, y sus sales o ésteres.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de ocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

20. Madrid, a 26 de Enero de 1956

PEDRO GUITART PUJOL

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P. P.

R/mr.