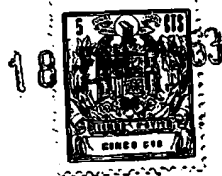


18 ENE. 1953



283472

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE D E INVENCION

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de : CHEMISCHE WERKE WITTEN GESELLSCHAFT MIT
BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en
Postfach 107, Witten/Ruhr, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES METILICOS
DE ACIDOS CARBOXILICOS AROMATICOS POLIHALOGENADOS"

Uno de los métodos más conocidos para la preparación
de esteres alcohólicos de ácidos carboxílicos aromáticos
halogenados en el núcleo, es la reacción de los correspon
dientes halogenuros de los ácidos carboxílicos halogenados
5 con alcoholes alifáticos. La reacción no transcurre cierta
mente tan rápidamente como la de los halogenuros de ácidos
carboxílicos alifáticos con alcoholes, pero, generalmente,
se puede acelerar en grado suficiente mediante calentamien
to.

10

Utilizando este método en la preparación del ester



metílico de algunos ácidos bencínicos polihalogenados, se observó, sin embargo, que los cloruros de ácidos carboxílicos en cuyo núcleo aromático ambas posiciones orto con respecto al grupo cloruro de carbonilo estaban ocupadas por átomos de halógeno, reaccionaban con el metanol esencialmente más despacio que aquellos, en los que no estaban halogenadas una o ambas posiciones orto. Con frecuencia se forman los esteres metílicos solo después de hervir durante varios días las soluciones de cloruros de ácido en metanol. Incluso del cloruro de 2, 4, 6-triclorobenzóilo se informó que no era posible en absoluto hacerlo reaccionar con metanol. De aquí que la fuerte disminución de la capacidad de reacción se atribuyera a un impedimento estérico del grupo cloruro de carbonilo, originado por los dos átomos de halógeno vecinos. Los ejemplos más conocidos de estos cloruros de ácidos carboxílicos lentos para reaccionar, son el cloruro de pentaclorobenzóilo y el cloruro de tetraclorotereftaloílo, que se pueden recristalizar mediante formación del éster, prácticamente sin pérdidas, en alcohol metílico o etílico, por ejemplo. Para la transformación en el éster metílico es necesaria una ebullición en sus soluciones metanólicas durante 10 a 30 horas. Como a la escasa velocidad de reacción se añade además una gran necesidad de espacio de reacción, condicionada por la reducida solubilidad del cloruro de ácido carboxílico en metanol, el rendimiento espacio-tiempo de esta sencilla reacción de esterificación es muy bajo.

30

Por la reacción de Schotten-Baumann se conoce la



adición de bases que fijan el cloruro de hidrógeno, como posibilidad para la aceleración de la reacción de cloruros de ácidos carboxílicos con compuestos orgánicos hidroxilados. Pero por esta reacción se sabe también que el empleo de lejías de sosa acuosas como acceptor de cloruro de hidrógeno, conduce siempre a la saponificación de una parte más o menos grande de los cloruros de ácidos carboxílicos, no ocurriendo por el contrario esta reacción secundaria indeseable si la reacción se realiza en condiciones anhidras, por ejemplo, con piridina como base. Este conocimiento constituyó el fundamento para el desarrollo de una serie de procedimientos de esterificación, cuya característica común es la ausencia de agua. Como agente fijador del cloruro de hidrógeno se emplean para ello compuestos tanto inorgánicos como orgánicos, especialmente aminas terciarias y alcoholatos de metales alcalinos.

De las mismas hipótesis procede también un procedimiento descrito más modernamente para la preparación del éster dimetílico del ácido tetraclorotereftálico. Para ello se hace reaccionar dicloruro del ácido tetraclorotereftálico fundido, con metanol y con la solución metanólica de un metilato de metal alcalino. En lugar del metilato se puede utilizar también el hidróxido de un metal alcalino, a partir del cual debe formarse in situ, en la solución metanólica, el metilato deseado. La ventaja de este procedimiento frente a la reacción realizada sin acceptor de cloruro de hidrógeno, reside principalmente en la necesidad esencialmente más reducida de metanol y, con ello también, de espacio de reacción, mien-

283472



5 tras que la reducción del tiempo de reacción se tr
 ce en desde unas 10 hasta 7-8 horas menos. Las venta-
 jas han de verse en la dificultad de la adición del
 cloruro de ácido fundido, calentado a unos 150°C, a
 10 la cantidad relativamente pequeña de metanol, así co-
 mo en el tratamiento del sodio metálico o del metila-
 to sódico, que tampoco es inofensivo. Las soluciones
 de hidróxido sódico al 25% aproximadamente en metanol,
 utilizables en lugar de las soluciones de metilato só-
 dico, tienen la desventaja de ser homogéneas sólo en
 caliente. Al enfriar se forman precipitados, a causa
 de los cuales varía la concentración de la solución pu-
 diendo, por otra parte, aparecer obstrucciones de las
 tuberías conductoras, etc.

15 Se ha encontrado ahora que se puede preparar rá-
 pidamente y con buen rendimiento, el éster metílico de
 ácidos carboxílicos polihalogenados, preferentemente
 ácidos benceno-carboxílicos, si se suspenden en meta-
 nol los cloruros de ácidos carboxílicos aromáticos po-
 20 lihalogenados, en cuyo núcleo aromático los átomos de
 hidrógeno en posición orto con respecto al, o a los
 grupos, cloruro de carbonilo están sustituidos por ha-
 lógeno, y se tratan a la temperatura de ebullición con
 agua y con una cantidad de hidróxidos, óxidos o carbo-
 25 natos de metales alcalinos o alcalino-térreos, suficien-
 te para combinarse con el cloruro de hidrógeno que se
 forma.

30 Sorprendentemente, la presencia de agua no condu-
 ce, en estas condiciones, a la saponificación de los
 cloruros de ácido por las bases inorgánicas, sino a



una velocidad de reacción varias veces aumentada en comparación con la reacción realizada sin adición de bases, o con adición de bases, pero en ausencia de agua. Como la cantidad de metanol no necesita ser suficiente para la disolución de los cloruros de ácido o de los esteres metálicos formados a partir de éstos, sino solamente para su suspensión, el espacio de reacción puede mantenerse relativamente pequeño. De aquí resulta, junto a la alta velocidad de reacción, un rendimiento espacio-tiempo muy favorable y superior al de los procedimientos hasta ahora conocidos y técnicamente utilizables.

El procedimiento de acuerdo con la invención es específico no sólo con relación al componente cloruro de ácido, sino también al componente alcohol. Si se hacen reaccionar con metanol, en las condiciones dadas, cloruros de ácidos carboxílicos halogenados aromáticos en los cuales las dos posiciones orto con respecto a los grupos cloruro de carbonilo no están ocupadas por halógeno, la reacción transcurre de la manera usual, es decir esterificándose parcialmente los cloruros de ácido. Pero la represión de la saponificación no se puede atribuir solamente a la disminución de la capacidad de reacción de los grupos cloruro de carbonilo por los átomos de halógeno vecinos, sino que, sorprendentemente, está también relacionada con la utilización de metanol como componente alcohólico. Con los alcoholes alifáticos superiores reaccionan también, efectivamente, los cloruros de ácidos carboxílicos aromáticos halogenados en ambas posiciones orto, formando productos de saponificación y disminuyendo correspondientemente el rendimiento



en esterés. Esto se acusa ya en la reacción con etano
siendo válido en un mayor grado para los alcoholes supe-
riores.

La especificidad del procedimiento en relación con
5 los cloruros de ácido, actúa muy ventajosamente sobre la
pureza del éster metílico obtenido. Las impurezas debi-
das a los cloruros de ácido no halogenados en ambas posi-
ciones orto con respecto a los grupos cloruro de carboni-
lo, no llegan en su mayor parte al producto final. Así
10 por ejemplo, a partir del cloruro de pentaclorobenzóilo
o del dicloruro del ácido tetraclorotereftálico brutos,
se obtiene el éster metílico con una pureza que en la
esterificación sin adición de bases solamente se puede
alcanzar mediante recristalización adicional y con un
15 rendimiento correspondientemente menor.

Si se parte de cloruros de ácidos carboxílicos ha-
logenados brutos, que contienen todavía el halogenuro de
hierro utilizado como catalizador de halogenación, no se
obtiene, en efecto, un éster metílico blanco puro, sino
20 un éster metílico parduzco. Esta coloración es originada
por los restos de catalizador convertidos en compuestos
de hierro básicos y difícilmente solubles, que permane-
cen en el producto final.

Se ha encontrado ahora que se puede evitar la colo-
25 ración parda del éster metílico, preparado según el proce-
dimiento de acuerdo con la invención a partir de este ma-
terial de partida, añadiendo antes, durante o después de
la reacción de esterificación, compuestos que formen con
el hierro composiciones complejas poco coloreadas y/o
30 arrastrables por el agua. Los formadorés de complejos ade-

233472



cuados son, por ejemplo, las sales acino solubles de
ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, ácido oxálico, áci
do láctico, ácido tartárico o los ácidos libres.

5 La realización del procedimiento de acuerdo con
la invención, divulgada en los siguientes ejemplos, no
ofrece ninguna clase de dificultades técnicas. Los clo-
ruros de ácidos carboxílicos aromáticos halogenados,
cristalinos en su mayor parte, se suspenden en metanol
mediante agitación energética, y se les añaden, a la tempe
10 ratura de ebullición, base y agua juntas, o una después
de la otra. Convenientemente, se elige la cantidad de
metanol tan grande, que la mezcla de reacción se pueda
agitar bien incluso después de efectuada la reacción.
Durante la adición de las bases acuosas o del agua, si
15 se han añadido bases anhidras como por ejemplo K_2CO_3 ,
 $Ca(OH)_2$, no es necesaria la aplicación de calor o sola-
mente es necesaria una escasa aplicación de calor, ya
que la mezcla se calienta por la reacción exotérmica.
Los esteres metílicos que precipitan en forma finamen-
20 te cristalina, se lavan con agua y se secan a presión
normal o reducida. Algunos cloruros de ácido líquidos,
como por ejemplo el cloruro de 2,6-diclorobenzoilo o el
cloruro de 2,3,6 ó 2,4,6-triclorobenzoilo, pueden even-
tualmente ser esterificados de la manera descrita. Si
25 los esteres metílicos se obtienen en forma líquida, se
precipitan mediante la adición de agua, eventualmente
después de separar por destilación una parte del meta-
nol, y se separan de la manera usual.

La elevada velocidad con que se forman los esteres
30 metílicos deseados a partir de los cloruros de ácido y



metanol en presencia de bases acuosas, hacen posible también una realización continua del procedimiento. La relación cuantitativa correcta de cloruro de ácido a base, se puede controlar fácilmente midiendo el valor del pH en la mezcla de reacción.

Los esteres metílicos de los ácidos carboxílicos aromáticos polihalogenados, encuentran utilización como herbicidas. Además, son adecuados como productos intermedios para la preparación de compuestos con actividad herbicida, insecticida o fungicida, así como de productos de policondensación difícilmente inflamables.

Ejemplo 1

100 g de cloruro de pentaclorobenzoílo y 600 ml de metanol se calentaron hasta ebullición, agitando, y se les añadió gota a gota, en el espacio de 30 minutos, una solución de 13,4 g. de hidróxido sódico en 15 ml. de agua. Después de la adición se hirvió la mezcla todavía durante 5 minutos, después se enfrió a 20°C y se le incorporaron, agitando, 200 ml. de agua. Después de filtrar con succión, el residuo del filtro se incorporó agitando durante 10 minutos a 200 ml de agua, que se había hecho débilmente alcalina con unas gotas de solución de sosa, se filtró de nuevo con succión y se lavó por dos veces sobre el filtro, con 50 ml. de agua cada vez. Después de secar en estufa de secado a vacío, a 50-60°C, se obtuvieron 93,6 g de éster metílico del ácido pentaclorobenzoico (= 95% del rendimiento teórico), de punto de fusión 96-97°C.

Ejemplo 2

500 g de dicloruro de ácido tetraclorotereftálico



de punto de fusión 144°C , se calentaron hasta ebullieron
con 3 litros de metanol, añadiéndose, sin más aportación
de calor, una solución de 122 g de hidróxido sódico en
122 ml de agua, de tal manera que la mezcla se mantuvo
5 en ebullición activa. La mezcla de reacción se agitó to-
avía durante 10 minutos a la temperatura de ebullición,
se enfrió hasta 20°C , se le añadió 1 litro de agua y se
filtró con succión. El residuo cristalino del filtro se
incorporó agitando durante 10 minutos a 1 litro de agua
10 a 45°C , se volvió a filtrar con succión, se lavó sucesi-
vamente con 100 ml de agua y con 200 ml de metanol, y
se secó a 100°C . Rendimiento en éster dimetílico del
ácido tetraclorotereftálico: 470 g = 96.5% del teórico,
punto de fusión: 154°C índice de saponificación: 337
15 (calculado: 338), contenido en cloro: 42.9% (calculado:
 42.7%).

Ejemplo 3

Se mezclaron con 1,5 litros de metanol, 300 g de
un producto líquido a la temperatura ambiente, que con-
20 sistía principalmente en cloruros de tetraclorobenzóilo
isómeros, y se calentó la mezcla hasta ebullición. En-
tonces, se añadieron gota a gota, sin calentamiento y
en el espacio de 30 minutos, 86 g de lejía de sosa acu-
sa al 50% y, seguidamente, se separaron por destilación
25 750 ml de metanol. Mediante la adición de 500 ml de
agua, se separó el éster metílico formado, en forma de
un líquido oleoso y denso, el cual, después del secado,
solidificó en frío en forma cristalina; rendimiento:
252 g; contenido en cloro: 52.4% ; índice de saponifica-
30 ción: 205. En la destilación a vacío pasó la cantidad



principal a 124-126°C, a 3 Torri.

Ejemplo 4

340 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico se calentaron hasta ebullición con 2 litros de metanol, agitando, y en 1 hora se le añadió, gota a gota, la disolución de 138 g de carbonato potásico anhidro en 140 ml de agua. Después de la adición se hirvió la mezcla todavía durante 15 minutos, se enfrió hasta 25°C y se agitó durante 5 minutos con 780 ml de agua. El producto finamente cristalino se filtró con succión, se incorporó agitando a 350 ml de agua se volvió a filtrar con succión y se lavó otra vez sobre el filtro con 100 ml de agua y se secó a 60-70°C en una estufa de secado a vacío. Rendimiento en éster dimetílico del ácido tetraclorotereftálico: 309 g, punto de fusión: 154,5°C.

Ejemplo 5

A la mezcla en ebullición de 170 g de dicloruro del ácido tetraclorotereftálico, 38 g de hidróxido cálcico y 1 litro de metanol, se incorporaron gota a gota, en el espacio de 45 minutos, 50 ml de agua. Seguidamente, se hirvió a reflujo durante otros 45 minutos, con agitación, se enfrió hasta 20°C, se agitó con 400 ml de agua y se filtró con succión. El residuo del filtro se agitó con 400 ml de agua y 1 ml de ácido acético glacial durante 10 minutos a 40°C, se filtró de nuevo con succión y se lavó dos veces con 150 ml de agua cada vez. Rendimiento en éster dimetílico del ácido tetraclorotereftálico seco: 155 g; punto de fusión: 155°C.

Ejemplo 6

360 g de un producto de cloración crudo, obtenido



a partir del dicloruro del ácido tereftálico, que conve-
nía aproximadamente 90% de dicloruro del ácido tetraclo-
rotereftálico y aproximadamente 0,4% del cloruro de hie-
rro (3) añadido como catalizador de cloración, se calen-
5 taron hasta ebullición, agitando, con 2,2 litros de meta-
nol y 8 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ pulverizado. Seguidamente, se
interrumpió el calentamiento y se añadieron gota a gota
170 g de una lejía de sosa acuosa al 50%, en el espacio
de 45 minutos, para lo cual se mantuvo la mezcla a la
10 temperatura de ebullición. Seguidamente, se calentó has-
ta ebullición durante otros 5 minutos, se enfrió después
hasta 20°C, se agitó durante 10 minutos con 700 ml de
agua, y se filtró con succión. El residuo del filtro se
agitó dos veces con 400 ml de agua cada vez, y se fil-
15 tró con succión, lavándolo después sobre el filtro otras
dos veces con 150 ml de agua cada vez. Después del seca-
do en estufa de secado a vacío a 60-70°C, se obtuvieron
301 g de éster dimetílico del ácido tetraclorotereftáli-
co, en forma de polvo cristalino y blanco, de punto de
20 fusión 153-154°C, y de índice de saponificación 335. El
rendimiento correspondió al 85,8% del teórico, referi-
do al cloruro de ácido bruto, y aproximadamente 95,4%,
referido a su contenido en dicloruro de ácido tetraclo-
rotereftálico puro. En condiciones por lo demás iguales,
25 el mismo producto de partida proporcionó, sin la adición
de fosfato sódico, un éster coloreado de pardo por com-
puestos de hierro.

Ejemplo 7

720 g del producto de partida utilizado en el Ejem-
30 plo 6, se calentaron hasta ebullición, agitando, con 4,2



litros de metanol y, sin más aplicación de calor, se
le añadieron, en el espacio de 1 hora, 342 g de lejía
de sosa al 50%. Después, se hirvió la mezcla a refluo-
jo durante otros 15 minutos, seguidamente se enfrió
5 hasta unos 15°C, y se agitó durante 15 minutos a esta
temperatura. El éster de color pardo se centrifugó, se
agitó durante 10 minutos con una solución caliente a
45°C de 5,5 g de ácido oxálico dihidrato en 1,5 litros
de agua, se volvió a centrifugar y se lavó de nuevo
10 en la centrífuga con 1 litro de agua. Después del se-
cado a 110°C, se obtuvieron 560 g de un éster dimetí-
lico del ácido tetraclorotereftálico prácticamente
inoloro, que fundía a 153-154°C.

El filtrado metanólico resultante de la prime-
ra centrifugación, se completó hasta 4,2 litros con
15 metanol nuevo, y se utilizó para otro experimento rea-
lizado como arriba. Rendimiento en éster dimetílico
del ácido tetraclorotereftálico: 606 g.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
20 tada en Alemania, con fecha 9 de Marzo de 1962, bajo el
Número C 26.442 IVb/120, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

25

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente solici-
tud de Patente de Invención en España, por VEINTE años,
30



son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de esteres metílicos de ácidos carboxílicos aromáticos polihalogenados, a partir de cloruros de ácidos carboxílicos aromáticos polihalogenados y metanol, en presencia de aceptores básicos de cloruro de hidrógeno, caracterizado porque se suspenden en metanol cloruros de ácidos carboxílicos aromáticos en cuyo núcleo los átomos de hidrógeno en posición orto con respecto al, o a los, grupos cloruro de carbonilo están sustituidos por átomos de halógeno, y se tratan las suspensiones a la temperatura de ebullición con agua y con una cantidad suficiente de un hidróxido, óxido o carbonato de metales alcalinos o alcalino-térreos para la fijación del cloruro de hidrógeno liberado.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque se parte de cloruros de ácidos carboxílicos halogenados aromáticos, brutos, que contienen todavía halogenuros de hierro, y se evita la coloración parda del éster metílico debida a los compuestos de hierro básicos, añadiendo, antes, durante o después de la reacción de esterificación, compuestos que forman con el hierro compuestos complejos poco coloreados y/o eliminables mediante lavado con agua.

3.- Procedimiento para la preparación de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos aromáticos polihalogenados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

283472



10

cede y para los fines que se han especificadol

La presente Memoria consta de catorce hojas, escri_
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 ENE. 1963

Alfonso de Elizaguirre
Por Poder

283472

PPR