

15 MAR. 1963

P.- 24.018

A.63.124

U.S. 176.779 AMS/IJ(AMS)



284310

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 19 de Enero de 1963, con el nº 284.310

en

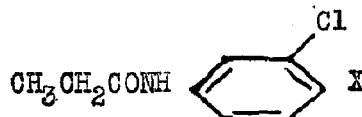
E S P A Ñ A

por VEINTE años,

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, E.U.A., por:

“ UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR ANILIDAS ”

Este invento se refiere a un método mejorado para la fabricación de anilidas de fórmula



donde X es un miembro de la clase constituida por cloro y el grupo metilo. Se ha demostrado que el compuesto 3',4'-dicloropropionanilida posee una actividad herbicida selectiva excepcionalmente elevada, mientras que la 3'-cloro-4'-metilpropionanilida posee considerable actividad herbicida de post-



emergencia contra maleza de dicotiledóneas.

Se han empleado muchos métodos antes de ahora para la preparación de anilidas. El más usual de entre ellos es la acilación de anilinas con haluros de acilo, anhídridos de ácido o por medio de ácidos carboxílicos.

Se ha convenido en que el mejor método general es la acilación de anilinas con haluros de acilo, empleándose casi siempre un cloruro de ácido. Como es natural, esto requiere la preparación intermedia del haluro de acilo, lo cual aumenta por sí mismo de modo considerable los costos y los inconvenientes. Los haluros de acilo, particularmente los de peso molecular menor, son, en general, corrosivos, y lacrimógenos, resultando, por tanto, difíciles de manejar. Además, este tipo de acilación exige una cantidad equivalente de un aceptor de ácido para que la reacción pueda llegar a ser completa, lo que aumenta también el costo y complica las operaciones de aislamiento del producto buscado.

La acilación con anhídridos de ácido es un tanto limitada y normalmente se usa únicamente en casos especiales. En primer lugar, excepto el anhídrido acético, los anhídridos de ácido no se encuentran fácilmente disponibles y su preparación es algo difícil. En segundo lugar, en la reacción de acilación, se produce un mol del ácido carboxílico del que deriva el anhídrido de ácido, por cada mol de la anilida formada, y esto aumenta las dificultades del aislamiento del producto y también el coste total. Asimismo, se ha propuesto, cuando se acila con anhídridos de ácido, usar un catalizador ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico o cloruro de cinc, pero, en este caso, la eliminación de la anilida final producida crea algunos problemas. Igualmente, los anhídridos, por ejemplo el acético



y el propiónico, tienen propiedades corrosivas y lacrimógenas.

Se ha propuesto también hacer reaccionar un hidrocloreuro de anilina con anhídrido acético, en cuyo caso, se añade a la mezcla de reacción un equivalente, por lo menos, de acetato sódico o de otro agente alcalino para fijar ácido clorhídrico. En este método, se consume una cantidad adicional de material, que contribuye a impurificar más el producto final, si se recoge con residuo, se reduce la capacidad de la caldera, y no se consigue un mejoramiento en la velocidad de reacción ni en el rendimiento final.

En la acilación de una amina con ácidos carboxílicos, la primera etapa del proceso es la formación de la sal de amina, seguida de pirolisis, con lo cual se escinde agua. La pirolisis de una sal amínica de un ácido carboxílico es una reacción de equilibrio. Se usan varios métodos para forzar la reacción hasta completarla en un tiempo razonable. De esto se trata más adelante.

Se ha propuesto, por ejemplo, hacer reaccionar arilaminas y ácido acético con ayuda de benceno o tolueno para ayudar a separar agua de reacción. En la patente americana nº 2462221, se ha empleado hasta 20 % de exceso de ácido acético con benceno o tolueno como agente azeotrópico y, después de la eliminación del benceno o el tolueno y agua, se destilaba el exceso de ácido acético dejando un residuo con un elevado contenido de acetanilidas. A pesar de que, usando benceno o tolueno como agente azeotrópico, se facilita la separación de agua, la reacción es lenta, particularmente con anilinas sustituidas, y, como consecuencia, el tiempo de reacción es largo para conseguir buena conversión. Inevitablemente, se producen pér-



didas excesivas de ácido y, por razones de orden económico, es necesario recuperar el ácido acético y utilizarlo otra vez. Los productos formados, particularmente si se usa un ácido de peso molecular mayor que el acético, son menos puros que lo que  
5 ahora se desea y no se pueden purificar fácilmente. Las impurezas principales en el producto son arilamina-carboxilatos, y, a semejanza con las anilinas de que derivan, estas sustancias son bastante tóxicas.

Cuando se emplea ácido propiónico en lugar de ácido acético en la acilación de arilaminas en los métodos de esta técnica, siguen presentándose las deficiencias a que se ha aludido arriba, y los tiempos de reacción con ácido propiónico aumentan todavía más con respecto a los que resultan con ácido acético, y las conversiones son menos eficientes. Por otra parte, los  
15 períodos prolongados de calentamiento tienen tendencia a dar productos todavía menos puros que los derivados de ácido acético. En intentos llevados a cabo para aplicar el procedimiento de la patente antes mencionada a la dicloroanilina y exceso de ácido propiónico con 5 % de tolueno basado en el peso combinado  
20 de reaccionantes, no fué suficiente una conversión, incluso después de 24 horas, para proporcionar un producto de la pureza que ahora se exige.

Se han propuesto catalizadores, tal como ácido sulfúrico y arcillas ácidas, para acelerar la acilación de anilinas. Esto  
25 es más corriente con anhídridos como agentes acilantes que con ácidos carboxílicos. También se han propuesto agentes de condensación, tal como cloruro de cinc fundido, o acetato sódico fundido. Todas estas sustancias tienen el inconveniente común de que no se volatilizan y, por tanto, no pueden eliminarse fácilmente, porque lo que quedan como impurezas en el producto final.  
30



También contribuyen a la corrosión de la vasija de reacción y el equipo en que se maneja el producto. Promueven la formación de subproductos de color que rebajan el rendimiento final de la anilida. Si se quiere purificar el producto, puede lavarse el producto de reacción con una solución alcalina acuosa, lavarse con un medio ácido para eliminar la anilina, y filtrar en el caso de un catalizador sólido insoluble. Esta purificación requiere entonces operaciones adicionales. Igualmente, como las anilidas están expuestas a hidrólisis, el tratamiento con soluciones alcalinas o ácidas puede dar lugar a que aumenten las impurezas.

Cuando se intenta hacer reaccionar 3,4-dicloroanilina con hasta 125 % de exceso de ácido propiónico y realizar esta reacción hasta el punto en que se obtiene un producto de pureza suficiente y bastante rendimiento, en forma de residuo, se comprueba que la reacción procede a una velocidad muy lenta y se necesitan periodos prolongados de tiempo para alcanzar el punto final deseado. Es preciso separar por destilación el ácido propiónico. El destilado de cabecera contiene un mayor porcentaje de ácido propionico que el azeotropo ácido propiónico-agua y esto da como resultado pérdidas considerables de ácido propionico. La solubilidad mutua de ácido propionico y agua hace difícil la recuperación del ácido propionico del azeotropo y del destilado. La economía del proceso requiere que el ácido propionico se recupere para devolverlo al ciclo. Igualmente, el gran exceso de ácido propiónico disminuye la capacidad de caldera y aumenta el costo eventual de producción.

Las dificultades de las técnicas hasta ahora seguidas se evitan por el procedimiento del presente invento. Por este



método, se hace reaccionar 3,4-dicloroanilina o 3-cloro-4-metilanilina con ácido propionico en un exceso molar de 30 % a 70 %, preferiblemente, aproximadamente, 40 % a 55 %, basado en la anilina, en presencia de cloruro de hidrógeno, como catalizador, en una cantidad de 1 % a 4 %, preferiblemente de 2 % a 3 %, basada en el peso de la anilina, usando un hidrocarburo alifático, que hierva entre los límites de 100° y 120° C. como agente azeotrópico y/o agente de arrastre en una proporción tal que se forme un azeotropo con el agua a medida que se vaporiza de la mezcla de reacción, una cantidad generalmente igual a, aproximadamente, 3 % a 8 % preferiblemente, aproximadamente 4 % a 6 % del peso de la anilina. El producto final se aísla en forma de un residuo con rendimiento excelente y también buena pureza, en forma utilizable sin necesidad de nueva purificación.

El procedimiento de este invento se caracteriza por lo siguiente:

(1) poner juntos un compuesto constituido por 3,4-dicloroanilina o 3-cloro-4-metilanilina, ácido propiónico, y cloruro de hidrógeno, suministrándose de 1,3 a 1,7 moles de ácido propiónico por mol de dicho compuesto y estando presente en la mezcla el cloruro de hidrogeno en una cantidad de 1 % a 4 % en peso de dicho compuesto,

(2) calentar la mezcla resultante a temperatura de reacción, con lo cual se forma agua en dicha mezcla de reacción,

(3) vaporizar ácido propionico y agua de la mezcla de reacción,

(4) poner en contacto los vapores resultantes con un hidrocarburo alifático de 8 ó 9 átomos de carbono que hierva entre 100° C y 120° C, en una proporción suficiente para for-



mar un azeotropo hidrocarburo alifático-agua en dichos vapores,

(5) fraccionar los vapores que contienen dicho hidrocarburo alifático, ácido propiónico, y agua,

5 (6) volver ácido propiónico desde los vapores de fraccionamiento a la mezcla de reacción,

(7) condensar dicho azeotropo,

(8) separar y eliminar agua del condensado resultante,

(9) volver el hidrocarburo alifático desde el condensado mencionado hasta los vapores de fraccionamiento hasta que no se separa ya agua,

(10) separar luego por destilación el hidrocarburo alifático,

(11) separar por destilación ácido propionico hasta que se ha eliminado prácticamente de la mezcla de reacción, y

(12) recoger la anilida resultante como residuo.

Es conveniente, por lo menos el principio, recubrir la mezcla de reacción con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno. Esto ayuda a evitar la formación de impurezas de color, ya que, como es sabido, las anilinas forman fácilmente cuerpos de color cuando están expuestas al aire. Cuando se mezclan la anilina y el ácido propiónico, se forma un propionato. Cuando esta sal se calienta por encima de unos 100° C., se inicia una reacción de pirolisis con desprendimiento de agua. La velocidad de pirolisis se acelera por la presencia de cloruro de hidrógeno que, en su mayor parte, está unido a la anilina, sirviendo el exceso de ácido propionico para ayudar a que el catalizador esté disponible. El ácido en exceso actúa como disolvente en la mezcla de reacción y como líquido azeotropico, función que no realiza el ácido acético. Pero no es preciso que la totalidad

284310



del ácido en exceso se encuentre presente al principio, puesto que puede añadirse ácido propiónico a la mezcla de reacción a medida que transcurre la reacción.

Una mezcla de ácido propiónico y agua destilada azeotrópicamente a unos 100° C. El azeotropo contiene 82 % de agua y 18 % de ácido propiónico. Sin embargo, es necesario calentar la mezcla de reacción a temperaturas comprendidas entre 150 y 200° C para pirolizar la sal y arrastrar el agua. Después de que los vapores salen de la mezcla calentada, encuentran o entran en contacto con el hidrocarburo alifático, y el agua contenido en los vapores forma un azeotropo con los mismos que destila a unos 80° C, temperatura inferior a la del azeotropo ácido propionico-agua. El resultado es que se retorna ácido propiónico a la mezcla de reacción mientras el agua se saca con el hidrocarburo condensando el azeotropo y separando el agua del mismo.

El hidrocarburo refluye a los vapores de fraccionamiento. Sólomente se usa hidrocarburo suficiente para realizar esta función. En general, la cantidad de hidrocarburo alifático empleada es la necesaria para formar un azeotropo en los vapores de fraccionamiento y para proporcionar el reflujo y el condensado del que se separa agua. Esta cantidad variará algo según sea el tamaño y tipo de aparato y su retención. La retención de hidrocarburo en los vapores y condensado permite calentar la mezcla de reacción a temperaturas mayores, a las que la formación de anilida es rápida.

Cuando ya no se forma agua, se separa por destilación el hidrocarburo alifático, y luego destila ácido propionico. Después se puede recuperar en una forma relativamente pura que permite su nueva utilización.

284310



2

5 Cuando las últimas porciones de ácido propiónico se expulsan por calentamiento de la mezcla de reacción, la reacción para dar anilida se lleva a cabo hasta ser prácticamente completa con desplazamiento de cloruro de hidrógeno, que se volatiliza en las últimas porciones del destilado de ácido propionico. Esta fase de la reacción origina una de las limitaciones en cuanto a la cantidad de cloruro de hidrógeno que puede usarse y desplazarse del producto final, que es entonces relativamente puro.

10 La eliminación de las últimas porciones de ácido propiónico se acelera calentando la mezcla de reacción bajo presión reducida. Se ha encontrado que las presiones de 100 mm a 5 mm. (Hg) contribuyen a dar un producto relativamente puro con conversiones muy elevadas.

15 El ácido propiónico empleado en el procedimiento puede variar de pureza desde una calidad técnica a una calidad muy purificada. El producto comercial corriente da al análisis 99,5% de ácido propionico y se prefiere como la calidad práctica más económica. Sin embargo, pueden emplearse clases de ácido que contengan hasta 5%, aproximadamente, de agua, y en estos casos, este agua figura entre lo que primero hay que eliminar como azeotropo.

20

La 3,4-dicloroanilina y la 3-cloro-4-metilanilina empleadas en el procedimiento son, convenientemente, las calidades técnicas del comercio. La 3,4-dicloroanilina se suele preparar por reducción de 3,4-dicloronitrobenceno, que a su vez, se prepara generalmente por nitración de una calidad técnica de ortodidlorobenceno, o por cloración de p-nitroclorobenceno, y por tanto, puede haber presentes pequeñas cantidades de dicloro-

25

30 anilinas isómeras, y de tricloroanilinas. La 3-cloro-4-metil-

284310



anilina se prepara usualmente por reducci3n de 3,-cloro-4-metil-nitrobenzeno que, a su vez, se suele obtener clorando p-nitrotolueno.

5 Las anilinas comerciales tienen generalmente una pureza de 99%. Por el procedimiento de este invento, las calidades de estas materias primas que contienen por lo menos 99% de 3,4-dicloroanilina o 3-cloro-4-metilanilina dan productos como residuos de destilaci3n que tienen un punto de solidificaci3n de por lo menos 82° C. y este es un m3nimo pr3ctico de aceptabilidad para productos que, en su estado de pureza, tienen 10 puntos de fusi3n de 92° C y 94° C, aproximadamente, respectivamente. Como es natural, si se desea, las anilinas brutas pueden purificarse para usarlas en la reacci3n.

15 Los hidrocarburos alif3ticos que tienen puntos de ebullici3n o l3mites de destilaci3n entre 100° y 120° C. y que cumplen estas exigencias, se ha encontrado que est3n entre los grupos octano, octeno y noneno. Puede usarse un solo hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos. El agente preferido es di-isobutileno (principalmente 2,4,4-trimetilpenteno).

20 El hidrocarburo alif3tico puede mezclarse al principio si se desea, con la anilina, 3cido propionico, y cloruro de hidr3geno. O bien, puede suministrarse el hidrocarburo a los vapores de fraccionamiento. Si se usa una columna, puede introducirse el hidrocarburo en un punto intermedio o puede 25 3adirse a la cabeza de la columna. En algunas circunstancias puede haber presente algo de hidrocarburo en la mezcla de reacci3n original y 3adirse posteriormente una cantidad adicional. Por el procedimiento de este invento, es posible recuperar bien por encima de 95% del hidrocarburo.

30 Cuando se emplea un hidrocarburo arom3tico, tal como

284310



tolueno, en calidad de disolvente de arrastre y/o para formar azeotropo, en la propionilación, la reacción es menos favorable, necesitando tiempos de reacción amplios acoplados con pureza y/o conversiones menores. Los periodos de calentamiento largos aumentan las impurezas pirolíticas y los cuerpos coloreados. Cuando se usan hidrocarburos aromáticos, aparece más ácido propionico en el agua separada que la que se encuentra cuando se usan hidrocarburos alifáticos, y los hidrocarburos aromáticos pueden formar azeotropos con ácido propionico, como consecuencia de lo cual hay pérdidas de ácido propionico. El resultado general es un procedimiento menos económico y menos eficiente,

El cloruro de hidrogeno puede introducirse de varias maneras, por ejemplo, como HCl gaseoso, ácido clorhidrico acuoso, una solución de HCl en ácido propiónico, o como hidrocloreto de 3,4-dicloroanilina o de 3-cloro-4-metilanilina. En todo caso, cuando se añade alguna forma de HCl mismo, a los otros reaccionantes, se forma un hidrocloreto de anilina y sirve posteriormente como reserva para cloruro de hidrógeno.

La temperatura de la reacción tal como se mide en la misma mezcla reaccionante (temperatura de destilador), varia aproximadamente entre los límites de 150° C y 200° C. Tiene lugar una reacción apreciable cuando la temperatura de destilador es casi de 150°C para velocidades prácticas de producción, y la relación de reflujo para los vapores condensados conviene fijarla de manera que la salida del condensado sea suficiente para eliminar el agua a medida que se va formando. En estas circunstancias, la temperatura de destilador aumenta gradualmente de forma que, en el momento en que la



reacción se ha completado prácticamente, y se ha eliminado esencialmente todo el agua, la temperatura de destilador está en la proximidad de 180-200°C. Durante la reacción, la temperatura de cabecera para la mezcla del hidrocarburo condensado y agua varia con respecto a la rapidez de calentamiento del destilador, el grado en que la reacción es completa, la relación de reflujo empleada, la rapidez de la salida de los vapores condensados, y otros factores inherentes al equipo de la reacción específico. La temperatura de cabecera empieza usualmente a no menos de 80°C, y al final de la reacción está entre 100° y 140°C bajo presión normal.

Después de que la reacción se ha completado prácticamente y se ha separado la cantidad teórica, de agua queda todavía algo de ácido propiónico en la mezcla de reacción. Los indicios de éste pueden eliminarse de manera rápida y conveniente a presión reducida. Como aspecto económico adicional del procedimiento, puede mencionarse que el ácido propiónico recuperado se usa generalmente en preparaciones subsiguientes de 3,4'-dicloropropionanilida y 3-cloro-4-metilpropionanilida. Si se desea pueden separarse los pequeños indicios de cloruro de hidrógeno, agua o hidrocarburo que pueda haber presentes en el ácido propiónico recuperado.

El residuo de destilador es tal que su pureza variará de acuerdo con la pureza de los materiales de partida y según hasta que punto sea completa la reacción. Lo más frecuente es que el residuo se separe de la vasija de reacción en estado de fusión, se deje solidificar, y luego se use sin rectificación adicional. Si se desea, este producto puede purificarse más por métodos normalmente empleados en esta técnica, incluyendo tratamientos tales como con arcillas o carbones

284310



decolorantes.

En los ejemplos ilustrativos que siguen se dan más detalles de la aplicación práctica de este invento. Las partes son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

5

Ejemplo I

En un matraz de 2 litros, de 3 bocas, se colocan 322 partes de ácido propiónico en peso. Se hace pasar una corriente de cloruro de hidrógeno anhidrido por el matraz por debajo de la superficie del ácido propionico hasta que se han disuelto 5 partes en peso del cloruro de hidrógeno. Luego se añaden al matraz de reacción 466 partes de 3,4-dicloroanilina y 15 partes de di-isobutileno. Mientras se agita la mezcla de reacción, se calienta a temperatura de reflujo, en cuyo punto la temperatura de destilador es 157° C. y la temperatura del vapor 82° C. Los vapores se condensan y se separa agua del azeotropo di-isobutileno-agua a medida que se forma. Se continúa el calentamiento durante 8,5 horas, en cuyo momento se ha separado la cantidad teórica de 54 partes de agua. Al final de este periodo de calentamiento, la temperatura de la mezcla de reacción es 202° C. y la del vapor 102° C. Se continúa calentando a unos 200° C. y se reduce gradualmente la presión. Todo el di-isobutileno remanente y el exceso de ácido propionico destila y las últimas porciones del ácido se eliminan calentando a 5 mm. de presión (Hg). El residuo que queda es 649 partes y supone un rendimiento de 99 % de 3',4'-dicloropropionilida, que, analizada por cromatografía de gas, da una pureza de 99,5 %, contiene 0,5 % de 3,4 -dicloroanilina y no contiene nada de cloro ionizable. Funde a 91 - 92° C.

10

15

20

25

15 MAR 1950

Ejemplo 2

Un matraz de 2 litros, de 3 bocas, provisto de un agitador, termómetro, condensador, y una columna de fraccionamiento de 10 platos, de 2,54 cm., conectada a una cabecera de destilación, se carga con 486 partes en peso de 3,4-dicloroanilina, 322 partes de ácido propiónico, 15 partes de di-isobutileno, y 26,7 partes de ácido clorhídrico de 37 %. Mientras se agita la mezcla de reacción, se calienta a reflujo, en cuyo momento la temperatura de destilador es 145° C. y la temperatura de vapor 81,5° C. A medida que transcurre la reacción, se elimina agua de cabecera y la temperatura asciende gradualmente. Al cabo de 5,4 horas, cesa de formarse agua, en cuyo momento la temperatura de destilador es 194° C., y la temperatura del vapor 102° C. La capa total de agua retirada es 86,4 partes. El análisis indica que contiene 6,75 % de HCl, y, después del ajuste para el contenido de ácido propiónico y el cloruro de hidrógeno y para el agua añadida en el ácido clorhídrico cargado el agua de condensación alcanza las 54 partes teóricas. La mezcla de reacción se calienta a 200° C. a 10 mm (Hg) de presión para eliminar el exceso de ácido propiónico y cloruro de hidrógeno. El residuo representa 652 partes, o sea, un rendimiento de 99,7 % en peso y, según el análisis, tiene una pureza de 99,6 % de 3',4'-dicloropropionanilida pura sin cloro ionizable. Funde a unos 92° C.

Quando, en la preparación anterior, se emplean 425 partes de 3, cloro-4-metil-anilina en lugar de 3,4-dicloroanilina, se obtienen 592 partes de 3'-cloro-4'-metilpropionanilida que funde a 93° - 94° C. y tiene una pureza de 99,5 %, por lo menos.



### Ejemplo 3

En un matraz de 1 litro, de 3 boñas, provisto de agitador, termómetro, y una columna de destilación conectada con una cabecera de destilación, se cargan 157 partes de 3,4-dicloroanilina, 6,5 partes de hidrocloreuro de 3,4-dicloroanilina, y 107 partes de ácido propionico. Se inicia la agitación y el calentamiento y comienza el reflujo cuando la temperatura de la mezcla de reacción alcanza 154° C. Al llegar a este punto, la temperatura del vapor es 98° C. y se cargan por la parte superior de la columna de destilación 12,5 partes de una mezcla de octano que tiene límites de ebullición de 105 - 115° C. Se forma un azeotropo de octano-agua y se condensa; se separa la capa acuosa por la cabecera de destilación, y el octano se vuelve al sistema. La temperatura de destilador se aumenta gradualmente a 195° C a medida que se desprende agua y se obtiene la cantidad teórica de agua al cabo de 4,75 horas de calentamiento entre los límites de 150 - 200° C. Al llegar a este punto, la temperatura del vapor es 102° C. Entonces se retira el octano y destila el exceso de ácido propionico. La última parte del ácido propionico junto con cloruro de hidrógeno se elimina por calentamiento a 200° C y 25 mm (Hg) de presión. El residuo es 218 partes de 3',4'-dicloropropionanilida, de pureza mínima de 99,5 %, que puede usarse para preparar formulaciones herbicidas sin necesidad de purificar.

Mediante el procedimiento presente, se obtienen una velocidad de reacción rápida, que da como resultado un ahorro considerable de tiempo total de reacción; una capacidad y productividad de caldera relativamente grandes, particularmente porque los volúmenes de ácido propionico y de disolvente son



relativamente pequeños, requisitos favorables de temperatura y energía, ya que los puntos de ebullición del azeótropo ácido propionico-agua y del azeótropo hidrocarburo-agua son bajos y las separaciones de agua y ácido propionico son relativamente netas y se mantiene en un mínimo cualquier pérdida de ácido propionico. La elección de catalizador y la cantidad requerida bajo las condiciones usadas en el procedimiento de este invento no sólomente proporcionan la velocidad más favorable de reacción y el medio ambiente mejor, sino que evitan también las dificultades que son inherentes a las reacciones de acilación de anilinas que se venían empleando antes de ahora. Así, pues, el procedimiento de este invento da como resultado productos directamente utilizables según se aislan de la mezcla de reacción y sin necesidad de operaciones de purificación, tales como lavado, extracciones, o cristalización. Se proporciona, por tanto, un procedimiento mejorado, para la propionilación de 3,4-dicloroanilina y de 3-cloro-4-metilani-  
na.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A. el 1 de marzo de 1.962 con el número 176.779, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

#### N O T A

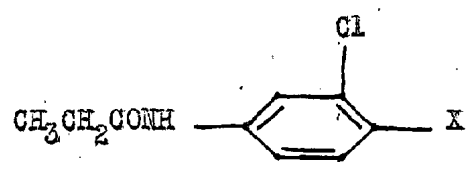
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

30

1ª.- Un procedimiento de preparar anilidas de la fórmula



la



5 donde K es cloro o el grupo metilo, caracterizado por (a) reunir un compuesto consistente en 3,4-dicloroanilina o 3-cloro-4-metilanilina, ácido propionico y cloruro de hidrógeno, aportándose de 1,3 a 1,7 moles de ácido propionico por mol de dicho compuesto y estando presente el cloruro de hidrógeno en la  
10 mezcla en una cantidad de 1 % a 4 % en peso de dicho compuesto; (b) calentar la mezcla resultante a temperatura de reacción, con lo cual se forma agua en la mezcla de reacción; (c) vaporizar ácido propionico y agua desde la mezcla de reacción;  
(d) poner en contacto los vapores resultantes con un hidrocarburo alifático de 8 ó 9 átomos de carbono que hierve entre 100  
15 y 120° C en una proporción suficiente para formar un azeotropo de hidrocarburo alifático y agua en dichos vapores; (e) fraccionar los vapores que contienen dicho hidrocarburo alifático, dicho ácido propionico y dicha agua; (f) devolver ácido propionico desde los vapores de fraccionamiento a la mezcla de reacción;  
20 (g) condensar dicho azeotropo; (h) separar y eliminar agua del condensado resultante; (i) devolver el hidrocarburo alifático desde dicho condensado a los vapores de fraccionamiento hasta que ya no se separe agua; (j) expulsar luego por destilación el hidrocarburo alifático; (k) expulsar por destilación ácido propionico hasta que se elimine sustancialmente de la mezcla de reacción; y (l) recoger la anilida resultante en forma de residuo.

22.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado  
30 porque en la operación (a) se suministran de 1,4 a 1,55 moles

15 M



de ácido propiónico por mol de 3,4-dicloroanilina o 3-cloro-4-metilanilina y el cloruro de hidrogeno está presente en la mezcla en una cantidad de 2 % a 3 % en peso de 3,4-dicloroanilina o 3-cloro-4-metilanilina.

5           3º.- Un procedimiento según los puntos 1 o 2 caracterizado porque, después de la formación de agua, en la operación (b), como resultado de calentar la mezcla a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura entre unos 150 a 200º C.

10           4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado porque dicho hidrocarburo alifático de las operaciones (d), (e), (i) y (j) es diisobutileno.

15           5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4 caracterizado porque, en la operación (k), el ácido propiónico es expulsado por destilación y las últimas porciones del mismo son retiradas junto con cloruro de hidrogeno de la mezcla de reacción por calentamiento a presión reducida.

6º.- Un procedimiento de preparar anilidas.

20           Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR. 1963

P. A.  
Alfonso de Elizaga  
Por Orden

284310