

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 21.872

287805



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de cloruros de alilo".

---

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,  
Alemania.

---

La invención se refiere a la obtención de cloruros de alilo a partir de alcoholes alílicos con transposición del alilo. Más precisamente, la invención se refiere a la obtención de cloruros de alilo configurativamente simples a partir de alcoholes alílicos.

5.

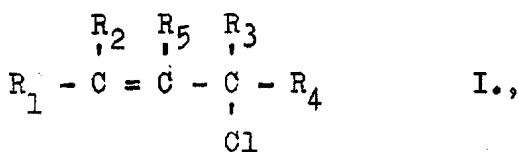


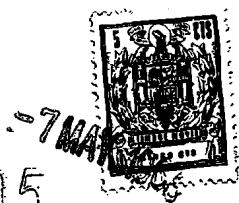
287805

Los cloruros de alilo se obtienen según procedimientos ya conocidos a partir de alcoholes alílicos correspondientes mediante acción de clorurantes tales como cloruro de hidrógeno, cloruros fosfóricos o cloruro de tionilo.

- 5. Si el alcohol alílico empleado sobre el alfa-átomo de carbono, al cual se halla el grupo OH, no contiene sustituyentes que atraen electrones, se obtiene una mezcla a partir del cloruro de alilo, cuya estructura corresponde al alcohol alílico empleado y al cloruro de alilo isómero, que
- 10. se forma por la transposición del alilo. Así por ejemplo en la cloruración del 2-butenol-(1) con cloruro de tionilo, se obtiene una mezcla constituida por cloruro de 2-butenilo-(1) y cloruro de 1-butenilo-(3). Es sabido que en la reacción de alcoholes alílicos con cloruro de tionilo en
- 15. soluciones etéreas diluidas se obtienen como único producto de reacción el cloruro de alilo isómero que se ha formado por transposición, cuando la solución se emplea en una concentración de no más que 1-molar. Al emplear concentraciones mayores o al emplear otros disolventes se obtiene,
- 20. en cambio, mezclas de los cloruros de alilo isómeros. También al emplear fosgeno como clorurante se obtiene a partir de alcoholes alílicos una mezcla de los cloruros de alilo isómeros.

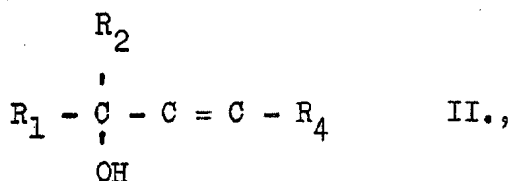
- 25. Se ha encontrado que se obtiene exclusivamente un cloruro de alilo de la fórmula





287805

5 en donde R<sub>1</sub> hasta R<sub>5</sub> significan hidrógeno, grupos alqui-  
 lo, grupos alquenoilo, grupos aralquilo, grupos ciclo-  
 alquilo o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, así como R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan de dos  
 en dos grupos alquilenos, y en donde la pareja R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>  
 5. es diferente de la pareja R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, cuando sobre un al-  
 cohol alílico de la fórmula



10 en donde R<sub>1</sub> hasta R<sub>5</sub> tienen el mismo significado como  
 se ha indicado arriba, se deja actuar cloruro de tionilo  
 o fosgeno en presencia de amidas N,N-dialquilsubsti-  
 10. tuídas de ácidos alcancarboxílicos de bajo peso molecu-  
 lar o lactamas N-alquil-substituídas.

La ventaja esencial frente al modo de operar  
 conocido hasta ahora en solución etérea reside en el  
 hecho de que también se pueden emplear otros disolven-  
 15. tes más apropiados para llevar a cabo el proceso en es-  
 cala industrial, y de que se puede llevar a cabo el pro-  
 ceso también a concentraciones esencialmente más eleva-  
 das.

El procedimiento puede emplearse en principio  
 20. respecto a todos los alcoholes olefínicamente no satu-  
 rados con estructura alílica que, además del grupo  
 oxhidrilo, no contienen grupos funcionales, que reaccio-  
 nan con fosgeno o cloruro de tionilo, Pero es de impor-  
 tancia particular en combinaciones con fórmulas, en las  
 25. cuales por el intercambio de las parejas de substituyen-  
 tes R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> con R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se representan combinaciones de  
 configuración diferente.



287805

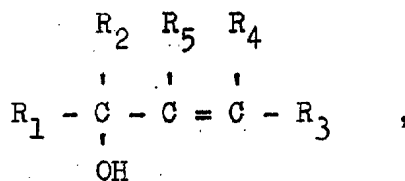
De los alcoholes alílicos de la fórmula I empleados como sustancias de partida, entran particularmente en línea de cuenta aquéllos en los cuales

R<sub>1</sub> hasta R<sub>5</sub> representan

- 5. hidrógeno,  
grupos alilo con 1 hasta 20 átomos de carbono,  
grupos alqueno con 3 hasta 20 átomos de carbono,
- 10. grupos aralquilo con 7 hasta 10 átomos de carbono,  
grupos cicloalquilo con 5 hasta 12 átomos de carbono,  
o por parejas representan grupos alqueno con 3 hasta 11 átomos de carbono,
- 15.

y en donde la pareja R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> es diferente de la pareja R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>. El procedimiento es de importancia particular cuando se emplean combinaciones, en las cuales R<sub>3</sub> hasta R<sub>5</sub> son hidrógenos.

20. Como alcoholes alílicos apropiados de la fórmula I



citaremos como ejemplo :

- 25. 2-butenol-(1), 1-butenol-(3), 2-metil-3-butenol-(2),  
2-metil-2-butenol-(1), 1-vinilciclohexanol, linalol,  
2-fenil-etil-vinil-carbinol, ciclohexil-vinil-carbinol.

287805



- De entre las amidas de ácidos alcancarboxílicos de bajo peso molecular N,N-dialquilsustituídas se prefieren las con 1 hasta 6 átomos de carbono en cada radical alquilo. En las N-alquil-lactamas se prefieren las con 5 hasta 13 miembros en el anillo (4 hasta 12 átomos de carbono en el anillo) y con 1 hasta 4 átomos de carbono en el radical N-alquilo.
- 5.

- Como ejemplos para aminas eficaces de ácidos alcancarboxílicos de bajo peso molecular N,N-dialquilsustituídas y para lactamas N-alquiladas citaremos:
10. N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dibutilpropionamida, N-metilpirrolidona y N-etilcaprolactama.

- Para llevar a cabo el procedimiento, se principia la preparación por ejemplo con una mezcla del alcohol alílico y de la amida del ácido carboxílico o de la lactama en un disolvente apropiado. Luego se introduce el fosgeno a temperatura ambiente o se añade lentamente el cloruro de tionilo. Pero es también posible principiar con una mezcla de la amida del ácido carboxílico con el clorurante y añadir después el componente alcohol alílico. Por regla general, se lleva a cabo el procedimiento aproximadamente a temperatura ambiente. En algunos casos se ofrecen ventajas cuando el procedimiento se lleva a cabo a temperatura más bajas, por ejemplo a  $-30^{\circ}$  C., o a temperatura más elevadas, por ejemplo a  $100$  o  $120^{\circ}$  C. La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa por ejemplo añadiéndole agua, separando la fase orgánica, evaporando el disolvente y fraccionando el residuo siempre que éste sea líquido.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Como disolventes pueden usarse hidrocarburos alifáticos o aromáticos saturados, así como hidrocarburos clorados con un punto de ebullición de 20 hasta 250° C. La cantidad del disolvente puede variarse en
5. límites extensos, es decir hasta soluciones multimolares, por ejemplo soluciones 10-molares del alcohol alílico. Por cierto, por razones económicas no es conveniente emplear soluciones con un contenido inferior a un 5% del alcohol alílico. El procedimiento con alcohol
10. les alílicos líquidos puede llevarse a cabo también sin disolventes. El clorurante conviene emplearlo con un ligero exceso molar, calculado sobre el alcohol alílico. Por regla general se mantienen relaciones molares de 1:1 hasta 1:3, Las amidas de ácidos carboxílicos N-sustituidas o lactamas N-alkiladas se añaden preferentemente
15. en cantidades de 0,01 hasta 1 mol por mol de clorurante, pero se pueden emplear también cantidades aun mayores, en cuyo caso la amida ácida sirve entonces de disolvente. Un exceso de más de 20 veces mayor es, sin embargo, anti
20. económico, como en el caso de los disolventes extraños.

El procedimiento se lleva a cabo, según costumbre, a presión normal o a pequeña sobreposición, por ejemplo hasta 3 atms. rel., a la cual se introduce el fosgeno. En algunos casos, sin embargo, por ejemplo al

25. emplearse disolventes muy volátiles, es ventajoso trabajar en autoclaves, por ejemplo hasta 50 atms.

En la mayoría de las combinaciones obtenibles según el procedimiento se trata de combinaciones ya conocidas que se emplean como productos intermedios, por

30. ejemplo para síntesis de colorantes para productos ali-



menticios, de perfumes o de productos fitosanitarios.

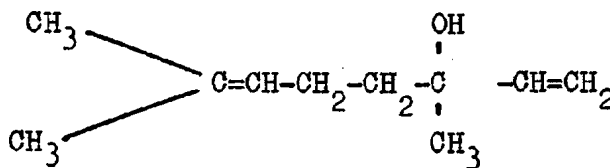
En los siguientes Ejemplos, las partes significan partes en peso.

Ejemplo 1

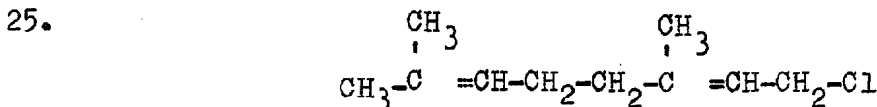
5. En una solución de 175 partes de dimetilformamida en 870 partes de benceno se introducen 240 partes de fosgeno a +5 hasta +10° C. A temperatura ambiente se añaden lentamente 262 partes de vinilciclohexanol y se continúa agitando 1 hora más. La mezcla de reacción se echa luego sobre agua helada y se separa la capa orgánica. Se evapora el disolvente y se rectifica el residuo. Se obtienen 230 partes de 1-ciclohexiliden-2-cloroetano con un punto de ebullición<sub>23</sub> Torr. de 90 hasta 92° C.,  $\frac{n_{20}^D}{D} = 1,4942$ .
- 10.

Ejemplo 2

15. A la mezcla preparada según el Ejemplo 1 de benceno, dimetilformamida y fosgeno se añaden a temperatura ambiente 308 partes de linalol



20. Se continúa agitando 1 hora más y se introduce entonces la mezcla de reacción en agua helada. Después de separar la capa orgánica y de eliminar el disolvente por destilación se rectifica el residuo. Se obtienen 267 partes de cloruro de geranilo (punto de ebullición<sub>2,5</sub> Torr. de 79 hasta 80° C.)





Ejemplo 3

En una solución de 120 partes de N-metilpirrolidona en 650 partes de cloruro de metileno se introducen 120 partes de fosgeno a +5 hasta +10° C. A temperatura ambiente se añaden 86 partes de 2-metil-3-butenol-(2) y se continúa agitando la mezcla 1 hora más. La mezcla de reacción se echa sobre hielo y se separa la capa orgánica. Se evapora el disolvente y se rectifica el residuo. Se obtienen 66 partes de 1-clor-3-metil-buten-(2) con un punto de ebullición <sup>760</sup> de 105 hasta 107,  $n_D^{20} = 1,4462$ .

Ejemplo 4

A una solución de 86 partes de 2-metil-3-butenol-(2) y de 88 partes de N,N-dimetilformamida en 650 partes de cloruro de metileno se adicionan 143 partes de cloruro de tionilo en manera tal que la temperatura no supere los +25° C. Se agita la mezcla todavía durante 3 horas a temperatura ambiente y se elabora como se ha indicado en el Ejemplo 3. Se obtienen 56 partes de 1-clor-3-metil-buten-(2).

Ejemplo 5

En una solución de 88 partes de N,N-dimetilformamida en 670 partes de tolueno se introducen 120 partes de fosgeno a 0 hasta +10° C. A temperatura ambiente se añade lentamente una solución de 176 partes de (1-fenil-etil)-metil-vinil-carbinol en 200 partes de tolueno y se agita todavía durante 2 otras horas más. Se echa la mezcla de reacción sobre hielo y se separa la capa orgánica. La solución toluénica, después de una análisis con rayos ultrarrojos, contiene



134 partes de 1-clor-3-metil-5-fenil-penten-(2). En esta solución se le puede seguir haciendo reaccionar sin aislar.

Ejemplo 6

5. A una mezcla preparada según el Ejemplo 5 de tolueno, dimetilformamida y fosgeno se añade a temperatura ambiente una solución de 140 partes de ciclohexilvinil-carbinol en 200 partes de tolueno. Se sigue agitando todavía otras 2 horas más y se echa luego la mezcla sobre agua helada. Se separa la capa orgánica. Tal como resulta de una análisis con rayos ultrarrojos, esta capa contiene 118 partes de 3-ciclohexil-cloruro de alilo que sin aislar puede seguir haciendo reaccionar en esta solución.

15.

N O T A

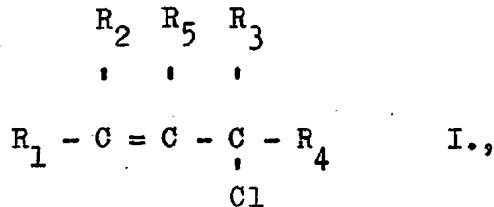
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Alemania con fecha 12 de mayo de 1962, núm. B 67 222, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales, en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en España por veinte años "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORUROS DE ALILO"; caracterizándose por lo siguiente:

30.

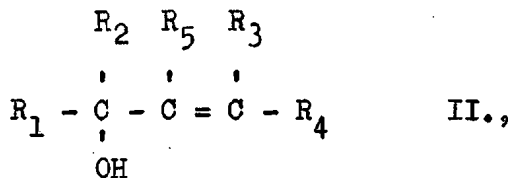
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de clo-



ruros de alilo, de fórmula general



5. en donde  $R_1$  hasta  $R_5$  significan hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos aralquilo, grupos cicloalquilo, o  $R_1$  y  $R_2$ , así como  $R_3$  y  $R_4$  dos a dos representan grupos alquilenos, siendo la pareja  $R_1$  y  $R_2$  diferente de la pareja  $R_3$  y  $R_4$ , caracterizado por el hecho de que sobre un alcohol alílico de la fórmula



10. en donde  $R_1$  hasta  $R_5$  tienen el mismo significado que se ha indicado arriba, se deja actuar cloruro de tionilo o fosgeno en presencia de amidas N,N-dialquilsustituídas de ácidos alcancarboxílicos de bajo peso molecular o lactamas N-alquil-sustituídas.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el procedimiento se lleva a cabo en un disolvente.

3ª.- Procedimiento para la obtención de cloruros de alilo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina.

Madrid,

MAY. 1963  
 BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
 AKTIENGESELLSCHAFT.  
 J. GOMEZ ACEBO Y MODEL