

304351

P.- 27.658

4 NOV. 1964

U.S. Serial nº 254.430



304351

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 24 de septiembre de 1.964, con el nº 304.351  
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad  
norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York,  
N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 2-CLOROPIRIDINA"

Este invento se refiere a la preparación de 2-halopi-  
ridinas, tales como la 2-cloropiridina.

Las 2-halopiridinas son útiles como productos inter-  
medios en la preparación de fungicidas, bacteriostáticos  
5 y productos similares.

Se han desarrollado numerosas técnicas para la pro-  
ducción de 2-halopiridinas, tales como la 2-cloropiridina.  
Por ejemplo, se han hecho reaccionar cloro y piridina en  
la fase vapor para dar 2-cloropiridina. Se han visto que  
10 esta técnica no es satisfactoria ya que se presentan sub-



5 productos alquitranosos, inflamación de vapores y carbonización, a no ser que se mantenga un control muy estrecho sobre la reacción. Además la inflamación de vapores da por resultado, frecuentemente, explosiones que pueden dañar el equipo y reducir de forma importante la producción.

Un primer objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de 2-halopiridinas, tales como la 2-cloropiridina, que evite las desventajas de procedimientos utilizados anteriormente.

10 Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de 2-cloropiridina mediante el cual se disminuye al mínimo la inflamación de vapores, carbonización y la formación de subproductos alquitranosos.

15 Estos y otros fines del invento se harán claros de la descripción detallada que sigue a continuación.

El nuevo procedimiento de este invento puede emplearse para preparar 2-cloropiridina y 2-bromopiridina. Sin embargo, en aras de la claridad, el invento se describirá con relación a la preparación de 2-cloropiridina a partir de cloro y piridina, quedando bien claro, que puede prepararse también 2-bromopiridina a partir de piridina y bromo, de forma parecida.

25 Se ha descubierto ahora que la inflamación de vapores, carbonización, y la formación de subproductos alquitranosos puede reducirse de forma importante en la reacción de cloro y piridina para formar 2-cloropiridina, si primeramente el cloro gaseoso se mezcla con vapores de tetracloruro de carbono y la mezcla resultante se hace reaccionar con piridina.

30



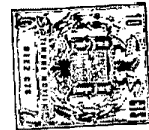
La relación molar de piridina a cloro utilizada en la reacción de este invento oscila generalmente entre 1:1 y 4:1 aproximadamente. Cuando la relación molar es inferior a 1:1 aproximadamente, el rendimiento en 2-cloropiridina se reduce de manera importante. Sin embargo la razón puede incrementarse grandemente por encima de 4 sin afectar el rendimiento en 2-cloropiridina, pero entonces se produce un gasto importante en el manejo del exceso de piridina.

La relación molar de tetracloruro de carbono a cloro en la mezcla que se hace reaccionar con la piridina oscila generalmente entre 0,5:1 y 5:1 aproximadamente, y de preferencia entre 1:1 y 2:1 aproximadamente. Se prepara más fácilmente la mezcla de cloro y tetracloruro de carbono haciendo burbujear cloro gaseoso a través de un recipiente calentado de tetracloruro de carbono a una velocidad suficiente para dar una mezcla de los dos materiales en las proporciones antes mencionadas.

Se emplean generalmente temperaturas de reacción en un margen comprendido alrededor de 300° a 420°C y de preferencia entre 350 y 400°.

Se prefiere emplear un reactor de lecho fijo a través del cual se hacen pasar en flujos de sentidos contrarios piridina gaseosa y la mezcla gaseosa de cloro y tetracloruro de carbono. El lecho puede rellenarse con cualquier material adecuado que sea inerte con relación a los productos que reaccionan y con el producto final. Por ejemplo, pueden utilizarse perlas de vidrio, de material cerámico, etc. El tiempo de permanencia de los reactivos y de los productos finales en el reactor debe hacerse lo más

304351



bajo posible con objeto de evitar la inflamación de vapores, carbonización, y la formación de subproductos alquitrinosos. Generalmente es suficiente un tiempo de permanencia que oscila entre 0.5 y 1.5 segundos aproximadamente.

5

El producto gaseoso de la reacción, en el que predomina 2-cloropiridina y que contiene tetracloruro de carbono y cloro y piridina sin reaccionar se condensa entonces mediante enfriamiento, o de preferencia haciendo que los gases de reacción se pongan en contacto con una lluvia de agua. La condensación de los gases de reacción de esta forma, produce una fase orgánica inferior que contiene practicamente todo el producto 2-cloropiridina, algo de la piridina y del tetracloruro de carbono sin reaccionar. Se forma también una fase superior acuosa en la que predomina el hidrocloruro de piridina. Una parte de la fase gaseosa, con algo de agua de compensación, se puede hacer circular para ser utilizada en la condensación de los productos adicionales de la reacción gaseosos. La fase orgánica, puede entonces destilarse o tratarse de otra manera para recoger un producto de 2-cloropiridina. Si se desea, el tetracloruro de carbono y la piridina que no han reaccionado pueden recuperarse en la etapa de destilación y recircularse de nuevo a la etapa de cloración.

10

15

20

25

Los siguientes ejemplos se presentan sin la intención de limitar el alcance del invento. Todas las partes y porcentajes lo son en peso a no ser que se indique lo contrario.

30

304351

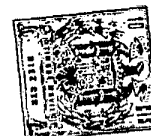


EJEMPLOS 1 - 3

El aparato utilizado en los ejemplos 1-3 consistió en un matraz de un litro, de tres cuellos, provisto de un agitador magnético y de un envolvente calefactora. El matraz se utilizó para preparar la mezcla gaseosa de cloro y de tetracloruro de carbono. Uno de los cuellos del recipiente servía como entrada para un tubo de inyección de cloro que comunicaba con una botella de cloro y transportaba burbujas de cloro por debajo del nivel de tetracloruro de carbono en el matraz. El segundo cuello contenía un termómetro que comunicaba con un termostato automático de control que accionaba la camisa calefactora para mantener la temperatura del líquido aproximadamente a 60°C con objeto de vaporizar el tetracloruro de carbono.

El tercer cuello del matraz contenía un tubo que servía como salida de gases para la mezcla gaseosa de tetracloruro de carbono y del cloro. El conducto de salida de gases transportaba la mezcla gaseosa de cloro y tetracloruro de carbono desde el matraz al interior de un reactor tubular inclinado, de un diámetro de 25 mm. El conducto de salida de gases estaba envuelto por una cinta calefactora para mantener la mezcla gaseosa en estado gaseoso.

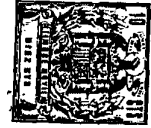
El tubo reactor inclinado estaba colocado en el interior de un horno eléctrico de tubo que mantenía la temperatura de la reacción entre 350°C y 375°C aproximadamente. El reactor estaba lleno de perlas de vidrio y tenía un espacio vacío de unos 32 mililitros. El relleno se mantenía en el reactor por medio de un disco perforado fijo a la



pared del reactor a cada extremo del relleno. El conducto de salida de gases descargaba la mezcla gaseosa de cloro y tetracloruro de carbono en el interior del reactor por medio de un tubo perforado situado en el punto medio aproximadamente entre la parte superior e inferior del relleno. Un alojamiento para un termopar, de ocho milímetros de diámetro, se extendía a partir del extremo inferior del relleno hasta aproximadamente el centro del mismo.

Mientras que se hacia pasar la mezcla gaseosa de cloro y tetracloruro de carbono al interior del reactor a través del tubo perforado, se alimentaba piridina gaseosa a través del disco perforado superior en el interior en el interior del relleno del reactor. Al ponerse en contacto con la mezcla gaseosa de cloro y tetracloruro de carbono, se formaba 2-cloropiridina. El producto de la reacción pasaba a través del disco perforado inferior del reactor y entraba en contacto con una lluvia de agua o un enfriador en donde los componentes gaseosos de los productos de reacción se condensaban. El liquido enfriado se dirigía entonces a un recipiente de sedimentación en donde se formaba una fase superior acuosa y una fase inferior orgánica. La fase orgánica inferior contenía prácticamente toda la 2-cloropiridina producida y se separaba por decantación para una purificación ulterior y recuperar el producto 2-cloropiridina. La fase acuosa superior que contenía en disolución todo el hidrocloreuro de piridina formado durante la reacción se iba eliminando gradualmente del recipiente sedimentador y se reciclaba de nuevo a la etapa de enfriamiento.

En el ejemplo 1, un mol de cloro se hacia pasar a



través del tetracloruro de carbono en el matraz para dar una mezcla que contenía los dos ingredientes en una relación molar de 1,5 moles de tetracloruro de carbono por mol de cloro. Piridina (1,55 moles) en forma gaseosa se introducía en el reactor por un periodo de aproximadamente una hora y 1,09 moles de piridina sin reaccionar eran recuperadas indicando una conversión de piridina del 48,5 por ciento. El tiempo de permanencia de los reactivos en el reactor fué de 0,5 segundos. Un análisis cromatográfico de la fase vapor de la fase orgánica después de enfriamiento, indicó que se producían 0,41 moles de 2,-cloropiridina, lo que equivalía a un rendimiento del 56 por ciento basado en conversión de piridina.

En el ejemplo 2, se repitió el proceso del ejemplo 1 con excepción de poner en contacto en el reactor con 1,5 moles de piridina 0,54 moles de cloro, mezclados con tetracloruro de carbono en una relación de 1 mol de cloro a 1,5 moles de tetracloruro de carbono. El tiempo de permanencia de los reactivos en el reactor fué 0,8 segundos. El análisis de la fase acuosa indicó que 1,23 moles de piridina no habían reaccionado, indicando una conversión de piridina de 36 por ciento. El rendimiento de 2-cloropiridina fué 54 por ciento, basado en el tanto por ciento de conversión de piridina.

En el ejemplo 3, se introdujeron en el reactor 0,96 moles de cloro mezclados con tetracloruro de carbono en una relación de equivalencia de 1,5 moles de tetracloruro de carbono por cada mol de cloro. Piridina gaseosa, (1,91 moles) se introducían en el reactor y se recuperaron 1,37 moles de piridina sin convertir, lo que arrojó



una conversión de piridina del 48,7 por ciento. El tiempo de permanencia de los reactivos en el reactor fue 1,2 segundos y la relación molar de piridina a cloro en la relación se mantuvo en 2:1 aproximadamente. El rendimiento en 2-cloropiridina basada en conversión de piridina fue del 63 por ciento.

#### EJEMPLO (4)

En el aparato del ejemplo 1, se mezclaban 8,54 moles de cloro con suficiente tetracloruro de carbono gaseoso para proporcionar una mezcla que contenía estos ingredientes en una relación de 2 moles de tetracloruro de carbono a 1 mol de cloro. Esta mezcla se ponía en contacto en el lecho del reactor con 25,4 moles de gas de piridina durante un periodo de 4,5 horas. Se mantenía la temperatura del reactor en una gama comprendida entre 375° y 400°C aproximadamente. La relación molar de piridina a cloro era de 3,2:1 aproximadamente y el tiempo de permanencia en el reactor fue de 0,8 segundos aproximadamente. Se convirtieron unos 8,6 moles de piridina lo que equivalía a una conversión de 34 por ciento aproximadamente. Basado en esta conversión se obtuvo un rendimiento de 2-cloropiridina del 82 por ciento.

#### EJEMPLO 5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 4<sup>o</sup> con la excepción de que se mezclaban 6,1 moles de cloro con suficiente tetracloruro de carbono para proporcionar una



mezcla que contuviera estos ingredientes en una relación molar de 1,9:1. La mezcla se puso en contacto con unos 19 moles de piridina gaseosa en el reactor durante un periodo de 3,3 horas. La relación molar de piridina a cloro durante la reacción era aproximadamente de 3,1:1 y se obtuvo un tiempo de permanencia en el reactor de 0,8 segundos. Aproximadamente el 35 por ciento de la piridina se convirtió en 2-cloropiridina y tomando como base esta conversión, se obtuvo un rendimiento del 70 por ciento en 2-cloropiridina.

Pueden utilizarse varias modificaciones del invento sin apartarse del espíritu y del marco del mismo. Por consiguiente, no se desea quedar limitado mas que por las reivindicaciones adjuntas.

15

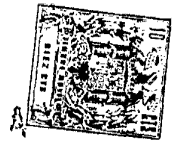
- N O T A -

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

1º. - Un procedimiento para preparar 2-cloropiridina caracterizado por mezclar los vapores de cloro, tetracloruro de carbono y piridina a una temperatura entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 420°C y separar 2-cloropiridina de la reacción.

2º. - Un procedimiento acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura está entre

30



aproximadamente 350°C y aproximadamente 400°C.

5 3°. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por preparar primero una mezcla gaseosa de cloro y tetracloruro de carbono y hacer reaccionar luego dicha mezcla gaseosa con la piridina gaseosa.

10 4°. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 caracterizado por realizar la reacción a una temperatura entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 400°C, obteniendo así un producto de reacción gaseoso, condensar dicho producto de reacción gaseoso para obtener una fase orgánica que contiene 2-cloropiridina y destilar la 2-cloropiridina de la fase acuosa.

15 5°. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 caracterizado por hacer reaccionar la mezcla gaseosa con piridina gaseosa a una temperatura entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 400°C, poner en contacto producto de reacción con un medio acuoso para efectuar la condensación del producto de reacción, con lo que el producto de reacción condensado se separa en una fase orgánica y una fase acuosa, y separar la 2-cloropiridina de la fase orgánica.

25 6°. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 caracterizado por separar la mezcla gaseosa de tetracloruro de carbono y cloro en una relación molar del tetracloruro de carbono al cloro entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 5:1, hacer reaccionar la mezcla gaseosa con la piridina gaseosa en una proporción equivalente a una relación molar de piridina a cloro en dicha mezcla entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, poner en contacto el producto de reacción con un medio acuoso para

30



efectuar la condensación del producto de reacción, con lo cual, el producto de reacción condensado se separa en una fase orgánica y una fase acuosa y separar la 2-cloropiridina de la fase orgánica.

5           7º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 6 caracterizado por el hecho de que la relación molar de tetracloruro de carbono a cloro en la mezcla gaseosa está entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 2:1, la relación molar de piridina a cloro en dicha mezcla gaseosa  
10           está entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 3,5:1 y la temperatura de reacción está entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 400°C.

          8º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 6 caracterizado por hacer burbujear el cloro gaseoso a través  
15           de tetracloruro de carbono a una temperatura de 60° C aproximadamente para obtener la mezcla gaseosa y después de poner en contacto la mezcla gaseosa con la piridina gaseosa, rociar el producto de reacción gaseoso con un medio acuosa para efectuar la condensación del producto de reacción.  
20           ción.

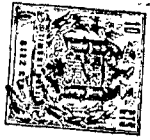
          9º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 8 caracterizado por el hecho de que al menos una parte de la fase acuosa es reciclada para pulverizar el producto de reacción gaseoso adicional.

25           10º. - Un procedimiento para preparar 2-cloropiridina.

          Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

30

304351



Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

4 NOV. 1964

P.A.

*Arta*

304351