

S/Ref.: 07463, 04764 and 00665

N/Ref.: O.G. 13.552-pg

327115



PATENTE DE INVENCION

=====

327115

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS POLIOLEFINICOS"

Solicitante: MARATHON OIL COMPANY, Entidad norteamericana, con domicilio en 539, South Main Street, FINDLAY, OHIO, (EE. UU.).

Inventores: D. David Warren Hall y
D. Edward Hurley, Jr.

327115



Esta solicitud se refiere a la preparación de polienos mediante la reacción de éteres halo-sustituidos con olefinas, la división del aducto haloéter resultante y la separación del haluro de hidrógeno resultante y del compuesto poliolefínico.

- 5.- En las patentes alemanas 647.192 y 671.063 se prepara 3-cloro-3-metil-butil éter de clorometil metil éter e isobuteno. En la patente japonesa Showa 39-3414 se hacen reaccionar acetales con olefinas para obtener éteres olefínicos que son divididos para formar di-olefinas conjugadas. La deshidro-halogenación para formar olefinas es conocida.
- 10.-

- La invención será descrita: 1 en términos de sus aspectos más generales; 2 en términos de un proceso preferido; 3 en términos de las variaciones del proceso general y 4 en ejemplos específicos. Esencialmente, la invención comprende la reacción de un α -haloéter con una olefina para formar un aducto haloéter de la olefina, la división del alcohol y haluro de hidrógeno del aducto haloéter para formar una poliolefina conjugada, y la separación del haluro de hidrógeno y la poliolefina.
- 15.-

- Para este proceso resulta útil una variedad de α -haloéteres. Eteres α -Monohalo bajo alcano, ya sean simétricos o asimétricos son preferidos. Si se han de preparar polienos conjugados, los haloéteres deben tener un número suficiente de átomos de carbono para permitir la adición, la división y la formación del dieno. Con preferencia, los haloéteres son sustituidos en la posición alfa con cloro, bromo o yodo y son éteres de metilo, etilo o propilo. Los α -Haloéteres útiles para este proceso incluyen los haloéteres simétricos tales como el éter bis (clorometilo), éter bis (α -bromoetilo), éter bis (α -yodopropilo); éteres asimétricos como el éter α β -dicloro dietilo, éter diclorometil metilo, éter clorometil dodecilo, éter clorometil p-clorofenilo, -
- 20.-
- 25.-
- 30.-

327115



éter α -bromometil etilo; éter α -iodo metil propilo; éter clorometil fenilo, etc.; y los éteres cíclicos tales como el 2,5-diclorotetra-hidrofuran; α -fenil α -clorometilo pyrocatechol, 2,3-diclorotetrahidropiran, etc.; y el carbonato monocloroetileno.

- 5.- Las olefinas de reacción usadas en este proceso son - aquéllas que no están espacial o estéricamente impedidas de reaccionar con un haloéter deseado bajo un conjunto de condiciones de reacción. Las olefinas útiles incluyen las olefinas halogeno-sustituidas, con preferencia con átomo mono-halógeno sustituyendo a un átomo de carbono olefínico. Atomos halógenos adicionales pueden estar presentes sobre otros átomos de carbono; olefinas hidrocarburo aromático-sustituidas; y olefinas saturadas alifático-sustituidas como también olefinas no sustituidas con hidrocarburos. Ejemplos de tales olefinas son los alilcloruros; alilobromuros;
- 10.- éter 3-metil-3-butenil metilo; 2-fluoropropeno; butadieno; isopreno; 2-cloropropeno; cicloexeno; estireno; p-cloroestireno; etileno; 2-buteno; propileno; 3-metilbuteno; 1-penteno; 2-penteno; 2-metil-2-buteno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; - 2,3-dimetil-2-buteno; 1,3-cicloexadieno; 2,4-hexadieno; 1-octeno;
- 15.- ciclohexiletileno; alilobenceno; etc.. Con preferencia, las olefinas usadas como materia prima en este proceso tienen 2-9 átomos de carbono.
- 20.-

La reacción entre el haloéter y la olefina es efectuada en presencia de un catalizador. Generalmente, los catalizadores

25.- Friedel-Crafts son operativos en el proceso de la invención. El cloruro de cinc, el tetracloruro de titanio, el cloruro de aluminio, el cloruro férrico, y cloruro mercúrico son los catalizadores preferidos, aunque hay otros haluros metálicos conocidos como efectivos en las adiciones haloéter.

30.- La preparación del aducto haloéter se realiza preferen-

327115

24



temente en la fase líquida a la temperatura ambiente. Un rango preferido de temperatura es desde unos -30 a unos 70°C, y un rango más preferido es desde unos 5 a unos 35°C. Por lo general, no se requiere disolvente en la formación del aducto haloéter aun-

- 5.- que, cuando sea necesario, pueden utilizarse disolventes tales como los cloroalcanos --por ejemplo, tetracloruro de carbono y etano dicloro-- y éteres alcanos tales como el éter dietilo que pueden ser utilizados para olefinas sólidas o haloéteres donde no se disponga de calor suficiente para fundir los sólidos o la aplicación de calor resulte antieconómica.
- 10.-

El aducto haloéter es separado para formar el deseado polieno conjugado, La división es realizada en presencia de un catalizador protónico, formándose generalmente el ión hidrógeno con una pequeña cantidad de haluro de hidrógeno que se encuentra

- 15.- presente en la mezcla de reacción. La división se hace particularmente bien cuando sustancialmente todo el hidrógeno en forma de haluro producido durante la reacción es inactivado o separado de la misma. En el término "separación" se quiere incluir la separación del haluro de hidrógeno por destilación fraccionada, preferentemente la disolución en una segunda fase, la interacción
- 20.- del haluro de hidrógeno con una sal o material de forma compleja, u otros medios. Ejemplos de estos métodos serán vistos después.

El ión de haluro de hidrógeno puede ser completado con un material de base tal como la pirrolidona-N-etilo o aprovechando

- 25.- la solubilidad preferente de los haluros de hidrógeno en alcoholes, con preferencia alcanoles bajos y otros disolventes para pasar el ión de haluro de hidrógeno a una fase separada en un sistema de reacción multifase. El haluro de hidrógeno puede ser también retirado mediante resinas adecuadas intercambiadoras de iones
- 30.- o mediante el apagado de la mezcla de reacción para separar bien

327115

24



la olefina o el haluro de hidrógeno como un líquido.

Es necesario retirar o desactivar (es decir, formar una sal o un complejo) el haluro de hidrógeno de la reacción para evitar una nueva adición del haluro de hidrógeno a la olefina, produciendo así alcanes y olefinas polihalogenados. La temperatura a la que se realiza el paso de la división variará con el catalizador usado y con el mecanismo para retirar el haluro de hidrógeno. Por lo general, la división es efectuada a una temperatura variable entre 50 y 500°C y, con preferencia, desde unos -

5.-

10.-

90 a unos 250°C.

El proceso será ahora descrito en términos de un proceso específico preferido. Los mecanismos y técnicas descritos en este proceso son aplicables a la preparación de otras olefinas partiendo de otras materias primas.

15.-

Cloruro gaseoso de hidrógeno, ácido clorosulfónico, etc., son rociados en una mezcla de metanol y paraformaldehído en una relación reaccionante molar de aproximadamente 1:1:1 cloruro de hidrógeno:metanol:formaldehído a temperaturas comprendidas desde 0 a unos 35°C para formar, sobre una base equimolar,

20.-

éter clorometil metilo y agua. El éter clorometil metilo y un C₄ crudo de refinería son luego mezclados en presencia de 0,002 a 0,05 de mol de catalizador por mol de éter clorometil metilo.

Cantidades sustancialmente mayores de catalizador producen la polimerización del producto debido a la deshidrohalogenación y división del éter.

25.-

Un C₄ de corriente de refinería contiene entre un 5 y un 35% de isobutileno, entre el 5 y el 45% de 2-buteno, entre el 5 y el 20% de 1-buteno, y cantidades variables de hidrocarburos saturados C₄. El 2-buteno y el isobuteno de la corriente de alimentación reaccionan con el éter clorometil metilo y, en la división, forman isopreno.

30.-

327115



El éter 3-metil-3-clorobutil metilo contenido en la corriente es calentado a unos 150°C en presencia de N-metilpirrolodona, lo cual forma un complejo parcialmente disociado con el cloruro de hidrógeno según se forma durante el proceso de división.

5.-

Los disolventes --por ejemplo, las amidas terciarias-- que forman el complejo del ácido hidroclicórico deben ser inertes al aducto haloéter y a la olefina que se forma, pero pueden formar complejos de haluro de hidrógeno indisociables si se desea

10.-

tal producto. Con preferencia, los disolventes utilizados forman sales de haluro de hidrógeno que se disocian parcialmente al calentarlos a temperaturas comprendidas entre unos 50 y unos 200°C, y con preferencia, entre unos 50 y unos 170°C. Ordinariamente, solo se requiere un mol de disolvente por mol de haloéter aducto, aunque puede utilizarse más si así se desea.

15.-

El isopreno formado durante la reacción es retirado, y el metanol y ácido hidroclicórico son recirculados para la preparación de éter clorometil metilo además del aldehido adicional.

20.-

En una variación del proceso anterior, el paso de división es efectuado en presencia de un gran exceso de alcohol que actúa como disolvente para el ácido hidroclicórico. La solución ácida, cuando es arreglada con ácido adicional y aldehido puede ser utilizada en la preparación de éter como materia prima. Si se usa este proceso, la división es efectuada a temperaturas comprendidas entre unos 75 y unos 200°C, y con preferencia entre

25.-

unos 125 a unos 175°C. En un procedimiento alternativo, el aducto haloéter es deshidrohalogenado para separar el haluro de hidrógeno que es separado de la mezcla de reacción por una base fuerte como el hidróxido potásico, piridina, trimetilamina, etc.; una resina

30.-

de intercambio de iones; destilación, etc.. El éter olefínico -



327115

24

resultante es luego convertido en isopreno por el cracking térmico a temperaturas comprendidas en el rango de unos 350 a unos 650°C, o mediante el cracking catalítico en presencia de silicio, aluminio, etc., a temperaturas variables entre unos 150 y 450°C.

5.- Los ejemplos siguientes ilustran más ampliamente la presente invención.

EJEMPLO 1

10.- Se mezcla éter clorometil metilo (120 g del 95% de pureza) con 2 gramos de tetracloruro de titanio (0,0106 mol) en un embudo de caída a presión. Esta mezcla es añadida por goteo a 200 gramos de isobutileno (3,5 moles) en un matraz de tres cuellos y 500 ml provisto de agitador magnético, termómetro y condensador de hielo seco. La adición es efectuada a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción, inicialmente a unos -10°C y hacia el final de la adición a 0°C, aproximadamente, en un periodo de dos horas. La mezcla reaccionante es calentada luego a la temperatura ambiente con la retirada concomitante de parte del exceso de isobutileno.

15.- Se añaden luego 253 gramos de N-metilpirrolidona al producto crudo de reacción, y la mezcla resultante se calienta durante tres horas a una temperatura de 130°C. Durante esta destilación es eliminado por la cocción el isobutileno restante y la relación de reflujo es ajustada para que los productos intermedios sean devueltos continuamente al matraz de reacción. Se consigue la conversión completa del éter 3-cloro-3-metilbutil metilo en isopreno. Se obtiene isopreno (74,8 gramos). Basándose en los 1,204 moles de éter clorometil butilo empleados como material inicial, se consigue un rendimiento del 91,4% de isopreno.

20.-

EJEMPLO 2

25.-

30.-

327115



- Un aparato para sintetizar éter clorometil metilo consistente de un tubo vertical de vidrio que forma un recipiente de 50,8 mm. de diámetro por 457,2 mm. de altura, y un agitador que se extiende por el interior hasta 12,7 mm. del fondo del recipiente.
- 5.- En el fondo cerrado del recipiente se incorporó una llave. Dos cápsulas de cristalización, taladradas al diámetro del recipiente, fueron fijadas alrededor de éste para servir como baños refrigerantes. Entre el baño superior y la junta para recibir el cojinete del agitador, se unió el tubo de salida de gases.
- 10.- Este fue conectado a un dispositivo indicador del paso de gases, del tipo de burbujeo y a una trampa de hielo seco. Unida a un punto diametralmente opuesto al del tubo de salida de gas se dispuso una unión en T de 24/40 de interior. Esta abertura servía de entrada para los reactivos sólidos y líquidos, y se cerraba con un tapón de 24/40 durante la marcha. Corriendo hacia abajo por la parte exterior del aparato desde su parte más alta, y penetrando en él muy cerca de su fondo, se encontraba el tubo de entrada de gas.
- 15.-

- El aparato facilita la mezcla a fondo de los reaccionantes y la separación de las fases acuosa y orgánica durante la preparación del éter clorometil metilo. Se añadió al reactor paraformaldehído (Matheson, mínimogarantizado CH_2O 95%; encontrado por análisis real 96%; 66,9 gramos (2,14 moles)), y metano (Merk, reactivo, 67,8 gramos, 2,12 moles). La mezcla fue agitada vigorosamente y enfriada a 10°C mientras se introducía HCl gaseoso.
- 20.- Después de una hora, el dispositivo unido al tubo de salida para indicar el paso de gas indicó que la absorción de HCl había cesado.
- 25.-

- Se dejó que se calentara la mezcla a la temperatura ambiente, y se suspendió la agitación para permitir que se separaran las dos fases. La fase acuosa inferior, saturada con HCl y conteniendo
- 30.-

327115



- do algo de metanol, formaldehído y una pequeñísima cantidad de metilal fue vaciada en un matraz tarado que contenía una cantidad pesada de agua destilada. El peso de esta fase inferior fue de 86,4 gramos; se encontró que contenía 4,39 gramos de formaldehído (inoluyendo en esta cifra el formaldehído de todas las fuentes presentes en la solución, como, por ejemplo, el metilal).
- 5.- Se añadió $MgSO_4$ anhidro (10 gramos) al éter clorometilol crudo y se agitó la mezcla a la temperatura ambiente durante cuatro horas. Después de este tratamiento de secado se añadió -
- 10.- $ZnCl_2$ (4 gramos) y se introdujo luego isobutileno gaseoso sobre un periodo de cuatro horas. Este reactivo fue introducido muy lentamente hasta que comenzó a condensarse en la superficie del tubo adyacente al baño refrigerador superior (lleno ahora de hielo seco de acetona). La temperatura de reacción fue mantenida entre
- 15.- $0^{\circ}C$ y $15^{\circ}C$ durante el curso de la adición. Después de terminada la adición de isobutileno, se vació el refrigerante del baño inferior permitiendo que la mezcla disipara exotérmicamente a unos $-30^{\circ}C$. Cuando la mezcla se hubo enfriado a $25^{\circ}C$; fue purgada con una corriente suave de nitrógeno durante cuatro horas. En la tram-
- 20.- pa de hielo seco conectada al tubo de salida de gas, se recogieron isobutileno (35 gramos), cloruro t-butil (0,5 g) y metilal - (2,2 g).
- 25.- El aducto crudo (254,1 g) fue añadido a N-metilpirrolidona (209 g) para destilación. La temperatura de destilación varió entre $110^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$. De este paso, se recogió una mezcla de isopreno (1,38 moles), metilcloruro (0,89 moles), metanol (0,83 moles), cloruro t-butil (0,18 moles) y metilal (0,08 moles). El análisis cromatográfico gas-líquido del aducto crudo indicó la presencia de 15 g (casi 0,2 moles) de metilal en aquella etapa del
- 30.- experimento.

327115



El rendimiento en isopreno, sobre la base de los 2,14 moles de CH_2O puro cargados inicialmente, es del 64,5%. La conversión de formaldehído es del 85,5%

EJEMPLO 3

5.- La dimetilformamida puede ser también usada para promover la conversión del éter 3-cloro-3-metilbutil metilo en isopreno.

El éter crudo 3-cloro-3-metilbutil metilo (32 gramos) es mezclado con 90 ml de dimetilformamida y tratado a reflujo durante seis horas. Se obtiene un rendimiento del 56% de isopreno.

EJEMPLO 4

El alcohol butilo terciario es también un efectivo reactivo para su uso en la conversión del éter 3-cloro-3-metilbutil metilo en isopreno.

15.- El éter crudo 3-cloro-3-metilbutil metilo (38,5 gramos) y 126 gramos de t-butil alcohol son calentados en un autoclave con agitación durante cuatro horas a una temperatura aproximada de 100°C. Se obtiene un rendimiento del 75% de isopreno.

EJEMPLO 5

20.- El éter crudo 3-cloro-3-metilbutil metilo fue destilado a través de una columna de 457,2 mm. ocupada con hélices de vidrio. Un corte central se encontró con una pureza del 98%. Se dejó que la mezcla reposara durante dos días a la temperatura ambiente sin más tratamiento. El análisis GLC de la muestra en este punto indicó que su pureza era sólo del 85%. Los éteres no saturados intermedios constituían el mayor contenido del 15% restante. Una pequeña cantidad de isopreno se formó por descomposición espontánea.

EJEMPLO 6

30.- El éter 3-cloro-3-metilbutil metilo es mezclado (70,6 -

327115



gramos) con 141,1 gramos de anilina y calentado durante dos horas a 136°C en un matraz de 500 ml y de tres cuellos con fondo plano, provisto de agitador magnético, termómetro y condensador de hielo seco. No se forma isopreno. Al análisis de la reacción

5.- mediante la cromatografía del gas, se encontró la presencia de 36 g. de éter 3-metil-3-butenil metilo.

El éter 3-metil-3-butenil metilo es convertido en isopreno mediante su contracción con un óxido de cinc sobre catalizador de silicio conteniendo el 20% de óxido de cinc a 300°C de temperatura y a la presión atmosférica.

10.-

EJEMPLO 7

El éter clorometil metilo (80,5 gramos) es añadido a 70 gramos de 2-metil-2-buteno (1 mol) en 500 gramos de dióxido de azufre líquido. La mezcla de reacción es agitada durante siete horas a -9°C. A continuación de esto, se deja que destile el dióxido de azufre del disolvente. El residuo es decantado sobre hielo para destruir el éter clorometil metilo no cambiado. Se forma así un producto de dos fases. La fase orgánica es separada, secada sobre sulfato sódico anhidro y luego destilada a presión reducida. Un corte central de esta destilación es destilado por segunda vez. Mediante la espectroscopia por infrarrojos se determina que la fracción que destila a 90°C y 80 mm. de presión de mercurio es éter 3-cloro-2,3-dimetil butil metilo.

15.-

20.-

El éter 3-cloro-2,3-dimetil butil metilo (15 gramos) es mezclado con 75 gramos de N-metilpirrolidona y calentado a 125°C durante dos horas. Se recupera 2,3-dimetil-1,3-butadieno (7,9 gramos). Así, el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, un valioso monómero, puede ser formado por el método de esta invención.

25.-

EJEMPLO 8

30.- Se prepara 2-fenil-1,3 butadieno mediante la adición -

327115

24



de 0,5 moles de éter clorometil metilo a 0,5 moles de α -metil estireno en presencia de cuatro gramos de cloruro de cinc a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción es agitada durante 48 horas y luego vertida sobre hielo. La capa orgánica es extraída con cloroformo, secada, y retirados los componentes de baja ebullición mediante destilación en matraz a presión reducida. El producto crudo pesa 88 gramos. Este aducto es éter 2-cloro-2-fenilbutil metilo. Mediante el paso del aducto crudo a través de un tubo de vidrio ocupado con cuentas cerámicas y mantenido a una temperatura de 550°C, se obtiene butadieno 2-fenil-1,3.

EJEMPLO 9

1-Buteno (0,25 moles) es burbujeado a través de una mezcla de 0,25 moles de éter clorometil metilo y 0,25 gramos de cloruro de cinc mantenida a una temperatura comprendida entre 0° y 10°C. Después de la adición del 1-buteno, se deja a la mezcla de reacción que disipe por exotermia a 35°C y se la enfría nuevamente a 10°C. El producto crudo es destilado en matraz desde el residuo del catalizador, y mediante la cromatografía de gas-líquido se determina la formación del éter 3-cloropentil metilo. Mediante el calentamiento del éter 3-cloropentil metilo en presencia de N-metilpirrolidona y un catalizador de haluro metálico, puede formarse piperileno.

EJEMPLO 10

Pueden obtenerse altos rendimientos de isopreno del éter 3-cloro-2-metilbutil metilo. El éter 3-cloro-2-metilbutil metilo (0,146 moles) y 0,146 moles de cloruro de litio son calentados en 100 gramos de N-metilpirrolidona a un rango de temperatura comprendido entre los 150 y 160°C durante cinco horas. Se obtiene un rendimiento del 74% de isopreno.

EJEMPLO 11

30.-

327115



24

- Cloruro de cinc anhidro finamente molido (0,025 moles) es agitado en un mol de éter 1-cloro-2-metilpropil metilo. Un mol de isobutileno es agitado en la mezcla y se mantiene la temperatura entre 0 y 10°C. Después de 18 horas, se retira el catalizador y la mezcla de reacción se destila en el vacío para recuperar 2,5-dimetil-2-cloro-4-metoxihexano que, con la división en N-metilpirrolidona es convertido en 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, una materia prima en la fabricación de insecticidas del tipo - piretrin.
- 5.-
- 10.- EJEMPLO 12
- Una muestra comercial de una mezcla de 1- y 2-cloropropenos es destilada a través de un aparato de banda giratoria para obtener una fracción enriquecida en 2-cloropropeno. De esta muestra, 27,4 g (GLC muestra el 73,4% de 2-cloropropeno, 14,3% de 1-cloropropeno y 12,3% de varios) son mezclados con cloruro de cinc (2 g; anhidro, granular) en un matraz de tres cuellos y fondo plano, provisto de termómetro, agitador magnético, condensador vertical de hielo seco y embudo de goteo (del tipo - igualador de presión). Se añade éter clorometil metilo Eastman de calidad de reactivo (32 g; 0,40 moles) en forma de goteo durante un cuarto de hora. La temperatura es mantenida a unos 10°C durante la primera mitad de la adición. Durante la última mitad de la adición, se permite que la mezcla refluya (40 - 45°C). La mezcla es calentada gradualmente a unos 40°C y purgada con N₂ para eliminar los cloropropenos no cambiados. Los cloropropenos - crudos (9,4 gramos) son recogidos en una trampa de hielo seco - mediante este purgado. De este material se recuperan: 2-cloropropeno (1,9 g); cis y trans 1-cloropropeno (2,6 g) y éter clorometil metilo (3,1 g).
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.- El producto crudo es tratado con agua (200 ml) y agi-



327115

- tado vigorosamente durante cinco minutos. La fase del fondo (orgánica) es separada y almacenada sobre Na_2SO_4 (anhidro). El análisis GLC de estos 350gramos de éter crudo 3,3-diclorobutil metilo indica que el rendimiento es de 30,4 g (0,194 moles). Basándose en el 2-cloropropeno no recuperado (18,4 g (0,24 moles) de 20,3 g cargados) el rendimiento es del 81%. El 1-cloropropeno es algo menos reactivo y se formó muy poco del aducto correspondiente. - La recuperación de 1-cloropropeno es de 2,6 g de los 3,9 g cargados.
- 5.-
- 10.- El éter crudo 3,3-clorobutil metilo es destilado a través de un aparato de banda giratoria (banda de platino). El material recogido a 40°C y 10 mm Hg mostró por infrarrojos y espectroscopia n.m.r. y análisis cromatográfico gas-líquido ser un éter del 98% de 3,3-diclorobutil metilo. El material tenía N_D^{20} -
- 15.- 1,4404.
- El éter puro 3,3-diclorobutil metilo es pasado durante un periodo de dos horas a través de una columna Vigreux de - - 25,4 mm. x 457,2 mm. cargada con cuentas y mantenida a 400°C, - recuperándose el cloropreno en disolvente de tolueno en una trampa de hielo seco.
- 20.-
- Adicionalmente, se añade éter 3,3-diclorobutil metilo (0,1 mol) a N-metilpirrolidona (100 ml) conteniendo cloruro de litio (4,2 g; 0,1 ml). La mezcla es calentada en un aparato ordinario de destilación a 150°C durante tres horas. Una purga continua de nitrógeno barre el cloropreno arrastrándolo a una trampa de hielo seco, donde es recuperado.
- 25.-
- EJEMPLO 13
- 1-Cloropropeno (conteniendo cantidades aproximadamente iguales de isómeros cis y trans; pureza del 95% por análisis GLC;
- 30.-

327115



- 80,5 g ó 1 mol de substrato activo) y cloruro de cinc (4 g) son mezclados en el aparato descrito en el Ejemplo 12. El éter clorometil metilo (calidad de reactivo; 88 g ó 1,1 moles) es añadido gota a gota en un periodo de 45 minutos. La temperatura -
- 5.- de reacción varía entre 25°C inicialmente y 40°C al final de la adición. Se usa la más alta temperatura de reacción ya que el 1-cloropropeno es algo menos reactivo que el 2-cloropropeno en esta adición. La mezcla es agitada durante un periodo adicional de 2 horas a la temperatura ambiente, y luego trabajada, Recu-
- 10.- perado con la purga de nitrógeno se encuentran 5 gramos de éter clorometil metilo. La conversión de 1-cloropropeno es del 100%. El análisis GLC del producto crudo seco indica 110 gramos de éter 2,3-diclorobutil metilo. El rendimiento, sobre la base del 1-cloropropeno cargado es del 70%. Una parte del material crudo es -
- 15.- destilado a través de un aparato de banda giratoria a 10 mm de Hg. Una fracción aparece, mediante la espectroscopia con infrarrojos y n.m.r. y el análisis cromatográfico gas-líquido, como del 98% de éter 2,3-diclorobutil metilo.

Este material es convertido en cloropreno bajo las mismas condiciones dadas para el Ejemplo 12. Los rendimientos son comparables.

EJEMPLO 14

- En un matraz de 500 ml provisto de agitador magnético, condensador de reflujo vertical enfriado por agua con el aditamento de torre de secado y termómetro, se ponen 200 ml de éter -
- 25.- etilo, 2 g de cloruro de cinc y 95,6 g de éter clorometil metilo (98% de pureza; 1,16 moles). La mezcla es enfriada con un baño de hielo mientras se añade isopreno (79,2 g; 1,16 moles) en éter dietilo (50 ml) en forma de goteo a través de un embudo provisto
- 30.- de tubo lateral igualador de presión. La mezcla es agitada durante tres horas después de completada la adición; en este punto, se

327115



- retira el baño de hielo y se deja que la mezcla disipe por exotermia a 30°C. El producto crudo es vertido en agua de hielo, se recoge la fase orgánica, se la lava con cinco porciones de 500 ml de agua, y se la deja secar luego sobre sulfato sódico anhidro.
- 5.- El análisis GLC del material crudo y seco (148 gramos de peso) muestra cerca de un 30% de impurezas de baja ebullición y un gran pico único. Una pequeña muestra de este material es destilada a través de una columna Hemple de 304,8 mm. provista de hélices de vidrio. Se recoge un corte central a 44,4-45° y 2,3 mm Hg que -
- 10.- tiene un peso molecular de 144 (calculado para el aducto 148); $N_D^{23} 1,4616$ (la literatura da solamente $N_D^{20} 1,4600$ para el éter etilo análogo); y la espectroscopia con infrarrojos y n.m.r. se muestra de acuerdo con la estructura del éter 3-metil-5-cloro-3-pentenil metilo. Así, el rendimiento del intermedio, basado en
- 15.- el análisis GLC (área de relaciones no calibrada) de la mezcla seca y cruda es de 89 g (0,6 moles) o del 60%.

- Una parte de 40 g del intermedio crudo es convertida en trieno mediante cracking añadiéndola gota a gota a 200 g de HCl 5% en peso en N-metil-2-pirrolidona en un destilador ordinario usando una columna Hemple de 304,8 mm. Se emplearon dos -
- 20.- trampas de hielo seco en serie para la recogida de los productos de baja ebullición. La temperatura de descomposición usada varió entre 140 y 160°C. La reacción se efectúa en presencia de un barrido suave con nitrógeno. Se recoge el producto crudo (15 g; 60%
- 25.- de trieno según el análisis GLC). Esto corresponde a un rendimiento del 55% de 2-vinil-1,3-butadieno, basándose en el intermedio puro cargado en el paso de descomposición.

- La destilación cuidadosa del trieno crudo a través de -
- un semi-micro aparato de banda giratorio (banda de platino) da -
- 30.- 3 - 4 g de producto que destila a 18°C y 195 mm. El análisis GLC

327115



5.- del material purificado muestra una pureza del 94%. Los espectros n.m.r. e infrarrojos están de acuerdo con la estructura 2-vinilo-1,3-butadieno; los datos anteriormente publicados (Bailey) sobre el espectro infrarrojos están equivocados. Las fracciones reco-
10.- gidas a 55 - 58°C y 75 mm muestran ser el intermedio de la descomposición, éter 3-metil-2,4-pentadienil metilo y/o etileno - 1-metoxietil-1vinilo. El análisis GLC muestra un pico único que constituye el 95% de la muestra. El espectro de infrarrojos muestra las características de absorción de un dieno conjugado y de un enlace del éter. $N_D^{25,5}$ es 1,4489. El rendimiento de este intermedio no se ha determinado, pero parece ser que si este material se tomara en cuenta, el rendimiento del trieno sería considerablemente mayor del 55%.

15.- Evidentemente, se pretende que el α -haloéter, olefina, disolvente, agentes formadores o completadores de la sal, etc., usados en los varios puntos en los procesos descritos sean sustancialmente no reaccionantes con otros compuestos de las mezclas de reacción, con la excepción del fin buscado.

20.- Aunque esta invención queda ilustrada por los ejemplos específicos anteriores y la explicación general, se pretende que la misma no quede limitada a dichos ejemplos y explicación. Esta quedará limitada únicamente por el alcance de las reivindicaciones anejas.

N O T A

25.- La Patente de Invención que se solicita para España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS POLIOLEFINICOS", con Prioridad de la Demanda de Patente en U.S.A. -
30.- Serial nº 458.432, de fecha 24 de Mayo de 1.965, a nombre de los inventores que han cedido sus derechos a favor de la firma solicitante, según las siguientes,

327115



REIVINDICACIONES

- 1^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, que comprende la reacción de un haloéter con una olefina para formar un aducto haloéter de la olefina, la división
- 5.- del aducto haloéter y el alcohol del aducto haloéter para formar un compuesto poliolefínico, y la separación del haluro de hidrógeno y del compuesto poliolefínico.
- 2^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según reivindicación 1^a, y caracterizado porque se
- 10.- recupera el haluro de hidrógeno.
- 3^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según reivindicación 1^a, y caracterizado porque se - recupera el compuesto poliolefínico.
- 4^a.- Procedimiento de preparación de compuestos polio-
- 15.- lefínicos, según reivindicación 1^a, y caracterizado porque se hace reaccionar un haloéter con una olefina reactiva en presencia de un catalizador protónico a temperaturas que varían entre unos -30 y unos 70°C para formar el haloéter aducto de la olefina, -
- 20.- siendo divididos el haluro de hidrógeno y el alcohol del haloéter aducto a temperaturas que varían entre 50 y 500°C para formar un polieno, y el haluro de hidrógeno es separado del polieno sustancialmente según se forma.
- 5^a.- Procedimiento de preparación de compuestos polio-
- 25.- lefínicos, según la reivindicación 4^a, y caracterizado porque se hace reaccionar el haloéter con la olefina a temperaturas que varían entre unos 5 y unos 35°C, y el haluro de hidrógeno y el alcohol son separados del haloéter aducto en presencia de un catalizador a temperaturas que varían desde 90 a unos 250°C.
- 6^a.- Procedimiento de preparación de compuestos polio-
- 30.- lefínicos, según reivindicaciones anteriores y caracterizado por-

327115



- que comprende la reacción de un haloéter con una olefina en presencia de un catalizador Friedel-Crafts para formar un haloéter aducto de la olefina, la separación del haluro de hidrógeno y alcohol del aducto haloéter en presencia de un disolvente
- 5.- seleccionado en el grupo que consta de los disolventes de compuestos de haluros de hidrógeno y disolventes que componen - haluros de hidrógeno los cuales forman una segunda fase con - la mezcla de reacción para formar un compuesto poliolefínico, y la separación del haluro de hidrógeno del compuesto polio-
- 10.- lefínico sustancialmente según se forma.
- 7^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 6^a, y caracterizado porque el disolvente es N-metilpirrolidona.
- 8^a.- Procedimiento de preparación de compuestos polio-
- 15.- lefínicos, según la reivindicación 6^a, y caracterizado porque el disolvente es un alcohol bajo.
- 9^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 6^a, y caracterizado porque el disolvente es metanol.
- 20.- 10^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 6^a, y caracterizado porque el disolvente es seleccionado del grupo que incluye los disolventes formadores de haluro de hidrógeno y los disolventes en los que el haluro de hidrógeno es preferentemente soluble, los cuales
- 25.- forman una segunda fase con la mezcla de reacción y en la que el haluro de hidrógeno y el alcohol son separados a 90 - 250°C.
- 11^a.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 1^a, y caracterizado porque la olefina es 2-buteno y el éter es éter clorometil alquilo y el com-
- 30.- puesto poliolefínico es isopreno.

327115



- 12ª.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque la olefina es monocloropropeno.
- 13ª.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque -
- 5.- la olefina es monofluoropropeno.
- 14ª.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque la olefina es isobutileno.
- 10.- 15ª.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque el catalizador Friedel-Crafts es tetracloruro de titanio.
- 16ª.- Procedimiento de preparación de compuestos poliolefínicos, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque el
- 15.- haluro de hidrógeno y el alcohol son pirolizados en presencia de un catalizador.
- 17ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS POLIOLEFINICOS".
- Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva que consta de veinte hojas escritas a máquina.
- 20.-

Madrid, 24 de Mayo de 1.966

MARATHON OIL COMPANY
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.


Firmado: M.ª Dolores Joquera