

329507



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: Wilmington, Delaware,
ESTADOS UNIDOS

Enunciado: " UN PROCEDIMIENTO DE CLORACION DE
P-DIMETOXIBENCENO"

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense
nº 476.144 del 30 de julio de 1.965.



1 Este invento se refiere a la cloración del p-di
metoxibenceno.

Más particularmente se refiere a un procedimien
to mejorado para la dicloración de p-dimetoxibenceno
5 que consiste en disolver este compuesto en un hidrocar
buro halogénado con un punto de ebullición comprendido
entre 40 y 140°C y hacer reaccionar cloro elemental
con el p-dimetoxibenceno a 20-100°C en presencia de un
catalizador de cloruro de aluminio anhidro modificado
10 con un alcohol inferior.

Recientemente se ha descubierto que el 1,4-dicloro
ro-2,5-dimetoxibenceno es un producto químico poten-
cialmente útil para proteger las plantas de los estra-
gos causados por los hongos del terreno. (Ver solici-
tud de patente estadounidense nº 343.969, presentada
15 el 11 de Febrero de 1964). Naturalmente, las posibili-
dades comerciales del compuesto mencionado han desper-
tado el interés por un procedimiento económico para la
obtención de elevados rendimientos de 1,4-dicloro-2,5-
20 dimetoxibenceno.

Son requisitos importantes para cualquier proce-
dimiento de producción de 1,4-dicloro-2,5-dimetoxiben-
ceno que el producto final esté exento de subproductos
dañinos para la planta y que se logre un rendimiento
25 máximo del producto deseado. Hasta ahora los procedi-
mientos conocidos de síntesis de 1,4-dicloro-2,5-dime-
toxibenceno dan un producto contaminado con subproduc-
tos indeseables de un tipo que causa daños a las plan-
tas y proporcionan rendimientos relativamente bajos
30 del producto deseado. Estos procedimientos no son ade-



1 cuados por dos razones. En primer lugar, la separación
de los subproductos perjudiciales del producto deseado
es un procedimiento costoso. En segundo lugar, los ba-
jos rendimientos del producto deseado representan un
5 evidente desperdicio de materias primas.

He descubierto un procedimiento para la cloración
de dimetoxibenceno con cloro elemental que da un rendi-
miento del 90 % aproximadamente de 1,4-dicloro-2,5-di-
metoxibenceno y un producto que contiene menos del 1 %
10 de impurezas perjudiciales para las plantas.

En el procedimiento de mi invención, el p-dimeto-
xibenceno se disuelve en un hidrocarburo halogenado
con un punto de ebullición comprendido entre 40 y 140°C.
La solución debe contener aproximadamente del 10 al
15 50 % en peso de p-dimetoxibenceno. Incluso puede ser
más diluída, pero ésto es menos aconsejable por razo-
nes económicas. Son satisfactorios los disolventes ta-
les como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro
de carbono, tetracloroetileno y 1,2-difluor-1,1,2,2-
20 tetracloroetano. Los disolventes preferidos son el te-
tracloruro de carbono y el 1,2-difluor-1,1,2,2-tetra-
cloroetano. Pueden utilizarse mezclas de cualquiera de
los disolventes citados para dar una mezcla disolvente
particularmente deseada.

25 El cloruro de aluminio se añade a la mezcla de
reacción en la proporción de 0,02 a 0,10 moles por mol
de p-dimetoxibenceno. A continuación se añade un alco-
hol inferior en la proporción de 0,5 a 2,5 moles por
mol de cloruro de aluminio. Los alcoholes inferiores
30 pueden ser metanol, etanol, isopropanol, propanol,



1 butanol, terc-butanol, isobutanol y sec-butanol. Los
alcoholes preferidos son metanol y etanol.

El cloro líquido o gaseoso se introduce en el
sistema por debajo de la superficie de la mezcla de
5 reacción, agitando rápidamente al mismo tiempo. Se
utilizan de 2 a 2,1 moles de cloro elemental por mol
de p-dimetoxibenceno. Es preferible utilizar 2,05 mo-
les de cloro elemental por mol de p-dimetoxibenceno.
La reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica
10 y a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C. La
temperatura preferida es de 50 a 90°C. La temperatura
más adecuada es de 60 a 80°C. El tiempo de reacción
depende de la eficacia de la eliminación del calor y
puede variar de unos pocos minutos a 3 horas.

15 En el procedimiento anterior, el catalizador
de cloruro de aluminio es un factor crítico puesto
que fomenta la producción de 1,4-dicloro-2,5-dimeto-
xibenceno y disminuye la formación de otros derivados
de p-dimetoxibenceno clorados en el anillo. Aunque no
20 todos estos derivados son perjudiciales para las plan-
tas, no son tan activos contra los hongos del terreno
y por lo tanto no interesan. El alcohol inferior es
un factor crítico puesto que modera el efecto del ca-
talizador de cloruro de aluminio evitando la formación
25 de compuestos ácidos y de elevado punto de ebullición.
En pruebas de invernadero se ha hallado que estos com-
puestos ácidos y de elevado punto de ebullición son
perjudiciales para las plantas.

Con mi procedimiento se obtiene un producto de
30 gran pureza que contiene aproximadamente el 90 % en



1 peso de 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno, siendo el res
to predominantemente derivados monoclorados, tricloro
dos y otros derivados diclorados de dimetoxibenceno. En
5 el producto se encuentra presente menos del 1 % en pe-
so de impurezas ácidas y de elevado punto de ebullición
fitotóxicas.

Los siguientes Ejemplos 1 a 4 constituyen ejem-
plos adicionales del procedimiento de mi invención. Los
restantes ejemplos se dan para demostrar los malos re-
10 sultados obtenidos variando las condiciones críticas de
mi procedimiento. Todos los porcentajes se dan en peso
a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Exactamente 120 partes en peso de p-dimetoxiben-
15 ceno se disuelven en 960 partes en peso de tetracloru-
ro de carbono contenido en una vasija de vidrio provis-
ta de un agitador, una camisa de calefacción o refrige-
ración por agua, un condensador de reflujo y un tubo
de entrada de gas en su parte inferior para la introduc-
20 ción de cloro gaseoso. A continuación se añaden 6,2 par-
tes en peso de cloruro de aluminio anhidro, seguido de
2,23 partes en peso de metanol. Entonces se calienta la
mezcla a 68°C y se comienza la adición de cloro gaseo-
so. Después de haber añadido 127 partes en peso de clo-
25 ro gaseoso a lo largo de un período de 60 minutos, con-
trolando la temperatura a 68°C, se interrumpe la adi-
ción de cloro y se añaden 200 partes en peso de agua.
La mezcla se calienta a reflujo durante 10 minutos y
después se deja sedimentar. La capa acuosa se separa
30 sifonando y la fase orgánica se vuelve a lavar primero



1 con 200 partes en peso de solución acuosa al 5 % de hidróxido sódico y después con 200 partes en peso de agua.

5 Después de decantar el agua, se analiza una muestra de la solución en tetracloruro de carbono.

Prescindiendo del disolvente, la muestra contiene:

	2-cloro-1,4-dimetoxibenceno	0,3 %
	2,3-dicloro-1,4-dimetoxibenceno	2,2 %
	2,5-dicloro-1,4-dimetoxibenceno	91,3 %
10	2,6-dicloro-1,4-dimetoxibenceno	3,7 %
	2,3,5-tricloro-1,4-dimetoxibenceno	2,1 %
	"Productos de elevado punto de ebullición"	0,1 %
	"Productos ácidos"	<u>0,3 %</u>
15		100,0 %

A continuación se separa por destilación el disolvente tetracloruro de carbono. Cuando la temperatura del calderín llega a 125°C, se introducen aproximadamente 20 partes en peso de agua a lo largo de un período de 20 minutos para destilar en corriente de vapor las trazas de tetracloruro de carbono. El producto fundido se solidifica entonces en un formador de copos de tambor corriente. El rendimiento de producto crudo es de 209 partes en peso.

25

Ejemplo 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 sustituyendo el tetracloruro de carbono por 984 partes en peso de Freon^R 112 (1,2-difluor-1,1,2,2-tetracloroetano) y manteniendo una temperatura de reacción de 85°C. El análisis del producto de cloración, exento de disol



1

Ejemplo 5

En una mezcla de 120 partes en peso de p-dimeto
xibenceno, 980 partes en peso de tetracloruro de car-
bono y 6,2 partes en peso de cloruro de aluminio anhi-
dro se introducen 127 partes en peso de cloro gaseoso
a lo largo de un período de 3 horas, manteniendo la
temperatura a 20°C. Utilizando el mismo procedimiento
que en el Ejemplo 1, el análisis del producto de clo-
ración, exento de disolvente, da:

10	Monocloro-1,4-dimetoxibenceno	3,0 %
	2,3-dicloro-1,4-dimetoxibenceno	0,2 %
	2,5-dicloro-1,4-dimetoxibenceno	87,8 %
	2,6-dicloro-1,4-dimetoxibenceno	2,0 %
	tricloro-1,4-dimetoxibenceno	2,4 %
15	"Productos de elevado punto de ebullición"	3,6 %
	"Productos ácidos"	1,0 %
		<hr/> 100,0 %

En este Ejemplo no se emplea metanol para modifi-
car el cloruro de aluminio anhidro. El producto contie-
ne 4,6 % de contaminantes tóxicos para las plantas. Es-
te aumento en contaminantes tóxicos corresponde a más
de 10 veces la cantidad de estos productos en los Ejem-
plos 1 a 4.

Ejemplo 6

25 En una mezcla de 120 partes de p-dimetoxibenceno,
670 partes en peso de tetracloruro de carbono y 2,23
partes en peso de metanol se introducen 127 partes en
peso de cloro gaseoso a lo largo de un período de 1 ho-
ra, manteniendo la temperatura en 73°C. El análisis del
30 producto de cloración lavado, exento de disolvente, da:



28

1 En este Ejemplo se emplea una cantidad de meta-
nol mayor que la utilizada en los Ejemplos 1 a 4 y el
resultado es un aumento de 6 veces en la cantidad de
subproductos tóxicos para las plantas.

5

10

15

20

25

30



1 En resumen la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

-REIVINDICACIONES-

5 1. Un procedimiento de cloración de p-dimetoxibenceno - para formar 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno, caracterizado por la mejora consistente en disolver el p-dimetoxibenceno en un - hidrocarburo halogenado con un punto de ebullición comprendido entre 40 y 140°C y hacer reaccionar cloro elemental con el p-dimetoxibenceno, a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio anhidro -
10 modificado con un alcohol inferior, encontrándose presente el cloruro de aluminio anhidro en la proporción de 0,02 a 0,10 moles por mol de p-dimetoxibenceno y el alcohol inferior en la proporción de 0,5 a 2,5 moles por mol de cloruro de aluminio.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual el disolvente es tetracloruro de carbono.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual el disolvente es 1,2-difluor-1,1,2,2-tetracloroetano.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual el alcohol inferior es metanol.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual el alcohol inferior es etanol.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE CLORACION DE P-DIMETOXIBENCENO"

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas. Madrid, 28 de julio 1.966

BERNARDO UNGRIA
P.P.