

P. 33.459.-

EP-66-105



332720

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de EL PASO PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de~~ nacionalidad: norteamericana

con domicilio en 7th Street y North Grant Street, Odessa,
Tejas, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA INCORPORACION DE BROMUROS
DE HIDROGENO A DIOLEFINAS"

23.6.67



Este invento se refiere a la hidrohlogenación de olefinas y, más particularmente, a la hidrobromuración de diolefinas, para obtener productos alpha, omega-dibromurados.

5 Los dibromoalcanos son bien conocidos en la técnica y son intermediarios útiles para preparar una variedad de productos. Por ejemplo, dichos productos pueden aminarse para producir alquileo diaminas, las cuales son intermediarios importantes para producir nylon.

10 Se sabe bien que los haluros de hidrógeno pueden incorporarse a hidrocarburos insaturados y a varios derivados insaturados de dichos hidrocarburos. Conforme al llamado Método de Markownikoff, la mencionada hidrohlogenación ocurre normalmente en los átomos de carbono que

15 tienen la menor cantidad de hidrógenos.

Como se sabe bien, el aludido "Método" enuncia la proposición de que si un hidrocarburo asimétrico se combina con un ácido halógeno, el halógeno se incorpora al átomo de carbono que tiene la menor cantidad de átomos

20 de hidrógeno. Un hidrocarburo es asimétrico, según el significado del método, si la ligadura insaturada divide al compuesto en dos grupos desiguales. Sin embargo, se han llegado a conocer excepciones a este "Método" en la práctica actual.

25 Una de estas excepciones es la llamada incorporación "anormal" de los bromuros de hidrógeno a las olefinas. Este término describe el estado según el cual los átomos de hidrógeno y de halógeno se incorporan en posiciones que son intercambiables con respecto al mecanismo

30 de incorporación prescrito por el Método de Markownikoff.



El desarrollo de esta última reacción, que involucra a las olefinas y a los bromuros de hidrógeno, ha sido generalmente satisfactorio en el caso en que se desee que las monoolefinas se hidrohalogenen. Empero, en el caso de las diolefinas, y de las poliolefinas en general, los resultados han distado mucho de ser satisfactorios, ya que la reacción es más difícil de controlarse con poliolefinas, por cuanto se refiere al control de la introducción del átomo de bromo. Dichos problemas se han agudizado especialmente cuando se opera con las llamadas diolefinas terminales, o con las diolefinas que tienen dobles ligaduras adyacentes a los carbonos terminales.

Hasta ahora, un método para preparar derivados de halógeno alpha, omega-substituidos ha consistido en un procedimiento fotoquímico, en el cual la hidrohalogenación se efectúa bajo la influencia de la radiación ultravioleta. Aunque este procedimiento ha sido generalmente satisfactorio, por lo que toca al rendimiento y a la eficiencia, lo costoso del equipo necesario para llevar a cabo el aludido procedimiento lo ha vuelto falto de atractivo para operaciones a gran escala.

Otro método por el cual se ha tratado de hidrobromurar a las diolefinas ha consistido en usar sistemas catalíticos. Sin embargo, los catalizadores activos, necesarios para activar la reacción han producido mezclas de productos, con los problemas correspondientes de la recuperación del producto y con bajos rendimientos. Así, pues, la técnica disponible indica que no se conoce en la técnica ningún método satisfactorio para la hidrobromuración de las diolefinas, con el fin de lograr una incorporación "anor-



mal" del halógeno.

5 En consecuencia, un objetivo del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento para la hidrobromuración de las diolefinas, según el cual la incorporación "anormal" del bromo se logra de una manera segura y eficaz, sin la necesidad de emplear sistemas catalíticos complicados.

10 Otro objetivo del presente invento estriba en suministrar un procedimiento, nuevo y mejorado, para la producción de derivados dibromurados, mediante la hidrobromuración de las diolefinas, el cual es selectivo, predecible y seguro y tiende a la incorporación "anormal" de los átomos de bromo.

15 Un objetivo más del presente invento reside en preparar un procedimiento, nuevo y mejorado, para controlar la incorporación de átomos de bromo en la hidrobromuración de las diolefinas, al grado de que la incorporación tenga lugar de un modo contrario al Método de Markownikoff, con excelentes rendimientos y conversiones, y con una seguridad predecible, de manera que entraña un procedimiento adecuado para operaciones a gran escala.

25 En resumen, los objetivos y ventajas anteriores del invento se alcanzan mediante la provisión de un procedimiento, nuevo y mejorado, para la hidrobromuración de las diolefinas, el cual consiste en hacer reaccionar a una diolefinas anhídrica con un exceso de bromuro de hidrógeno anhídrico, en ausencia de humedad y en presencia de un iniciador de reacción de radical libre, a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre -20°C y 40°C , a una presión aproximadamente atmosférica, para formar productos dibromurados;

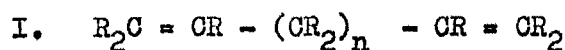
23.6.67



y recuperar los productos que se obtienen.

De acuerdo con este invento, se ha descubierto que si las diolefinas reaccionan con un exceso de bromuro de hidrógeno gaseoso y anhidro, en una atmósfera que se mantiene libre de humedad, a $-20^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$, en presencia de un iniciador, la hidrobromuración ocurre de una manera "anormal" para el Método de Markownikoff, en excelentes rendimientos y conversiones. En el caso de las diolefinas terminales, donde las dobles ligaduras están contiguas a sus respectivos carbonos terminales, los átomos de bromo se adhieren a los carbonos terminales, o sea, a los átomos de carbono que llevar un mayor número de hidrógenos y, por lo tanto, forman hidrocarburos dibromurados alpha, omega-sustituídos.

El procedimiento funciona con respecto a todas las diolefinas, sin tener en cuenta la posición de la doble ligadura, pero es aplicable en especial a las llamadas diolefinas terminales que tienen la siguiente fórmula:



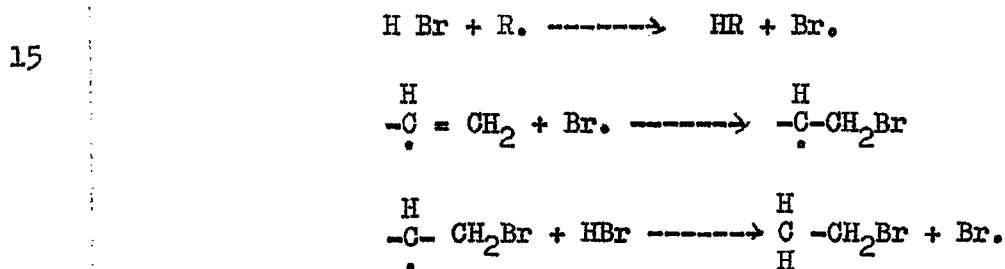
en la cual, n es cero o un número entero, y R se selecciona del grupo que consta de hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc.

Se prefiere, en especial, a las diolefinas en las cuales R es hidrógeno y n es de 0 a 5. Los miembros de este grupo preferido incluyen diolefinas como las siguientes: 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, etc., de las cuales se prefiere la hidrobromuración del 1,5-hexadieno.



De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que si los iniciadores de reacción, que se describen antes, se incorporan a las diolefinas, y se agrega el bromuro de hidrógeno, en las condiciones de la reacción que se establecen en la presente, ocurre la "incorporación anormal" del HBr, dando como resultado un α , ω -dibromoalcano, el cual, en el caso del 1,5-hexadieno, es el 1,6-dibromohexano.

Sin el propósito de ligarnos a ninguna teoría, enunciarnos que el mecanismo de reacción que se implica en la reacción de hidrobromuración es un radical de naturaleza libre, y que puede describirse conforme a la siguiente serie de reacciones:



El símbolo R. de la primera ecuación representa un radical libre generado como resultado de un peróxido, un hidroperóxido y/o de un material que produce peróxidos o hidropéroxidos en las condiciones de la reacción.

La reacción de hidrobromuración, inducida por un radical libre, que se emplea en el método del presente invento, se lleva a cabo de una manera efectiva utilizando cualquiera de los iniciadores de radical libre bien conocidos. Sin embargo, se logran resultados superiores cuando se emplea oxígeno en forma no combinada, es decir, aire u oxígeno, ya que cada uno de estos materiales manifiesta



ta una tendencia pronta a formar peróxidos o hidroperóxidos, en las condiciones que se emplean en la reacción. Empero, debe observarse que es posible obtener excelentes resultados con el uso de materiales en los cuales el oxígeno se encuentre en forma combinada, es decir, peróxidos e hidroperóxidos. Como ejemplos de estos últimos materiales puede mencionarse a los siguientes: peróxidos de dialquilo, peróxidos alquílicos de hidrógeno, peróxidos de diacilo, etc. Asimismo, pueden emplearse peróxidos inorgánicos, con ventaja, en su forma libre o en su forma de sal. Sin embargo, resultados óptimos se han alcanzado mediante la generación de peróxidos in situ, por el paso de oxígeno no combinado por la olefina, durante la hidrobromuración, lo cual representa una caracterización preferida del método del invento.

La reacción de hidrobromuración se efectúa disolviendo el compuesto generador del radical libre en la diolefina en fase líquida, o burbujeando un gas que contenga oxígeno. Posteriormente, la mezcla resultante se pone en contacto con bromuro de hidrógeno gaseoso, que emplea las condiciones que se expondrán más adelante.

La cantidad del iniciador de radical libre que se emplee no es un factor particularmente crítico, fuera del evidente requisito de que sea suficiente para permitir la velocidad conveniente de la reacción. Lo anterior puede lograrse fácilmente con el uso de cantidades excesivamente pequeñas, sobre todo cuando se opere en las condiciones preferidas, ya que la reacción, una vez iniciada, es materialmente autónoma. Sin embargo, en general, la cantidad de iniciador de oxígeno que se emplee debe ser tal que pro-



duzca una concentración de peróxido o de hidroperóxido, en la mezcla de la reacción, de alrededor de 3,0 moles por ciento. El iniciador puede introducirse en la diolefina líquida por cualquier método apropiado. Empero, se ha descubierta que el gas que contiene oxígeno gaseoso puede introducirse con facilidad en la diolefina con sólo burbujearlo en ella. Lo anterior puede lograrse utilizando un tubo capilar, por ejemplo.

La proporción del bromuro de hidrógeno que se emplee en la reacción debe mantenerse dentro de los límites prescritos, con el fin de asegurar la consecución de resultados ventajosos. En general, el bromuro de hidrógeno debe emplearse en un exceso estequiométrico de alrededor del 150 por ciento, basado en la velocidad del proceso. Este exceso de HBr corresponde a una escala aproximada de 1,5 a 3,5 partes de HBr por 1 parte de diolefina, por moles.

Las temperaturas que se apliquen en el procedimiento deben estar comprendidas en una escala aproximada de -20°C . a 40°C ., aunque puede haber variaciones según el reactivo diolefina. En general, es necesario emplear temperaturas de reacción alrededor de la temperatura ambiente. Una temperatura preferida de reacción, para lograr resultados convenientes se encuentra alrededor de la temperatura ambiente, siendo una temperatura especialmente preferida la de 30°C ., aproximadamente, para la hidrobromuración del 1,5-hexadieno.

La presión que se emplee puede variar desde la subatmosférica hasta la superatmosférica, según los reactivos y la temperatura que se utilicen. No obstante, en la caracterización preferida se usan presiones atmosféricas.

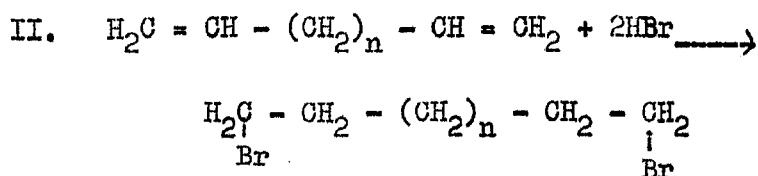


5 Se ha descubierto que valores mejorados de conversión y selectividad se manifiestan particularmente cuando la diolefina y el iniciador se premezclan antes de introducir el bromuro de hidrógeno. En consecuencia, este procedimiento también representa una caracterización preferida para llevar a cabo el procedimiento del invento.

10 Se considera esencial que la reacción de hidrobromuración se efectúe en una atmósfera libre de humedad, ya que la presencia de ésta, según se ha observado, es nociva para la formación de los productos que se desean. Para lograr la conveniente ausencia de humedad, puede ser necesario secar inicialmente la zona de la reacción, por medio de calentamiento, manteniendo luego en ella una atmósfera inerte, por ejemplo, mediante el uso de una corriente de
15 nitrógeno o por otro medio convencional.

Los productos que se obtienen por el procedimiento de este invento comprenden una cantidad predominante de hidrocarburos dibromurados alpha, omega-substituidos. Por ejemplo, en la caracterización preferida, el 1,6-dibromohe-
20 xano se produce por la hidrobromuración del 1,5-hexadieno. Atendiendo al producto que se obtiene en la reacción, se enuncia teóricamente que la reacción de este invento ocurre por la siguiente ruta, en el caso de que R sea hidrógeno y n sea cero o un número entero, por ejemplo:

25



El siguiente ejemplo ilustra los resultados cuando se



procede conforme al método antes descrito, y representa un aspecto preferido del mismo.

EJEMPLO I

5 El reactor que se empleó en este ejemplo consistió en un tubo de vidrio en espiral, que tenía un diámetro interior de 6 mm. y un volumen de 30 cc. La espiral estaba encerrada en una envoltura de vidrio enfriada con agua, la cual sirvió para controlar la temperatura de la reacción a alrededor de 30°C.

10 El 1,5-hexadieno se bombeó a razón de 0,244 moles-gramo por hora, y se mezcló con 0,118 moles-gramo por hora de oxígeno. Esta corriente de dieno y oxígeno se mezcló enseguida con 0,608 moles-gramo por hora de bromuro de hidrógeno gaseoso, y se envió directamente al reactor.

15 Al concluir la reacción, el efluente del reactor se colectó en un depósito enfriado con hielo, y una muestra de él se analizó por la cromatografía gaseosa. Los resultados analíticos se muestran en seguida, en la Tabla I.

TABLA I

20	<u>Producto</u>	<u>% Por peso</u>	<u>Eficiencia, Moles %</u>
	Extremos ligeros (E.L.)	0,9	2,62
	5-bromohexano-1	0,5	0,74
	6-bromohexano-1	1,7	2,48
	Otros Dibromuros	0,1	0,10
25	2,5-dibromohexano	0,8	0,80
	1,4-dibromohexano	2,3	2,24
	1,5-dibromohexano	5,6	5,49
	1,6-dibromohexano	85,6	83,71
	Más densos	2,5	<u>1,84</u>
			100,02

30

23.6.67



Como puede observarse del análisis anterior, la reacción de hidrobromuración es decididamente selectiva hacia una incorporación anti-Markownikoff, para producir el derivado 1,6-dibromohexano en una cantidad predominante. Asimismo, puede observarse que la conversión en compuestos bromurados es casi del 100%.

Aunque la descripción anterior expone con cierto detalle las caracterizaciones preferidas del presente invento, y algunas de sus variantes, debe entenderse que tal exposición sólo tiene fines ilustrativos y de clarificación del invento, y que el invento no debe considerarse como limitado por cualesquiera de los detalles mencionados de operación, pues sólo está limitado por las cláusulas que se anexan.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 5 de Julio de 1966, bajo los Núms. 562.478 y 562.480, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- 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:

1º.- Un procedimiento para la incorporación de bromuros de hidrógeno a diolefinas, con el fin de producir

23.6.67



dibromoalcanos; que consiste en introducir dicha diolefina y un exceso del aludido bromuro de hidrógeno en un reactor, que se mantiene en una atmósfera anhidra, a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre -20° y 40°C ., en presencia de un iniciador de radical libre; y recuperar el dibromoalcano producido.

2^o.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual la diolefina es una diolefina terminal.

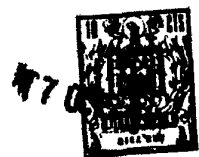
3^o.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 2, en el cual la diolefina y el bromuro de hidrógeno, que son los reactivos empleados, se encuentran en estado anhidro.

4^o.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 3, en el cual la reacción se desarrolla a una temperatura de alrededor de 30°C .

5^o.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 4, en el cual el bromuro de hidrogeno se encuentra presente en un exceso estequiométrico de alrededor del 150%.

6^o.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 5, en el cual el iniciador de radical libre es oxígeno elemental.

7^o.- Un procedimiento para la incorporación de bromuros de hidrógeno a diolefinas, específicamente a 1,5-hexadieno, para producir 1,6-dibromohexano, que consiste en: introducir dicho 1,5-hexadieno y el mencionado bromuro de hidrógeno en un reactor que se mantiene en una atmósfera anhidra, a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre -20° y 40°C , en presencia de un iniciador radical; y



recuperar el producto que se forma.

8º.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 7, en el cual el bromuro de hidrógeno se emplea en un exceso estequiométrico de alrededor del 150%.

5 9º.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 8, en el cual los reactivos diolefina y bromuro de hidrógeno que se emplean son anhidros.

10 10º.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 9, en el cual la reacción se desarrolla a una temperatura de alrededor de 30ºG.

11º.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 10, en el cual el iniciador de radical libre es oxígeno molecular.

15 12º.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el iniciador de radical libre se selecciona del grupo que consta de peróxidos, de hidroperóxidos y de materiales que forman peróxidos o hidroperóxidos, en las condiciones de reacción que se emplean.

20 13º.- Un procedimiento para la incorporación de bromuros de hidrógeno a diolefinas.

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

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a má-

quina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

29 JUL 1967



Alberto de Cazorla
For P.A.
Alberto de Cazorla

23.6.67
AVS.