

334294

Y/Ref: 06964

O/Ref: OG. 14.171.-MI



PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCESO PARA LA SINTESIS DEL CLOROPRENO SUS DERIVADOS Y CO-
PRODUCTOS "

Solicitante: MARATHON OIL COMPANY, entidad estadounidense,
domiciliada en 539, South Main Street, FINDLAY,
Ohio, U. S. A.

Inventores: Mr. Eugene Frederick Lutz; Mr. Joe Taylor Kelly y
Mr. David Warren Hall.



El presente invento se refiere a nuevos métodos para la síntesis del cloropreno, sus derivados y co-productos de 1,4-dicloro-2-butileno y sus derivados y, en particular, se refiere a dichos procesos realizados en la presencia de catalizadores haloideos y solventes apróticos.

La expresión "cloropreno y sus derivados" se usará en el presente para distinguir no sólo al cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) sino también a sus derivados estructurales en donde, efectivamente, uno o más de los hidrógenos de cloropreno han sido reemplazados por grupos orgánicos, como por ejemplo, grupos alcohilo, grupos aril, grupos alcaril y grupos nitro. De modo similar, "1,4-dicloro-2-butileno y sus derivados" se utiliza aquí para incluir tanto al $\text{ClCH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$ como a sus derivados estructurales en donde, efectivamente, uno o más de los hidrógenos han sido reemplazados por grupos orgánicos que no interfieran, en relación con las reacciones de la presente invención, tales como los descritos anteriormente. La última definición se limita a la inclusión de compuestos que tengan por lo menos un hidrógeno sobre un carbono, el cual a su vez es de doble enlace.

Por "solventes apróticos" se entienden las composiciones que son líquidas en las condiciones de la reacción, las cuales tienen una elevada constante dieléctrica (aproximadamente mayor de 15 a 25°C), que son dipolares, o sea, una parte de la molécula tiene una carga eléctrica más positiva en relación con las otras partes de la molécula, haciendo que la molécula actúe como dipolo, son suficientemente inertes para no participar en reacciones perjudiciales laterales en un grado notable en las condiciones de la reacción y no poseen



átomos de hidrógeno capaces de hidrogenar el enlace con la mezcla de reacción o transferible los aniones del catalizador. El solvente aprótico puede estar compuesto de una mezcla de líquidos, en tanto que la totalidad de las composiciones cumplan los criterios anteriores. Los solventes apróticos preferidos son los n-alcoholo pirrolidona, dialcoholos formamidas y dialcoholcamidas, especialmente aquéllos en los cuales los grupos alcoholo son grupos metilo. El solvente más preferido para la reacción de la presente invención es el n-metilo pirrolidona. Por cada 0,454 kg. de material de principio haluro alílico, estarán presentes aproximadamente de 0,454 kg. á 45,4 kg. de solvente y preferiblemente de 2,27 kg. á 9,08 kg.

Los catalizadores haloideos usados para la presente invención, pueden ser yoduros, bromuros, cloruros o fluoruros, prefiriéndose los cloruros. Con los aniones haloideos puede usarse cualquier catión en tanto en cuanto el compuesto no soporte reacciones laterales indeseables con los otros ingredientes de la mezcla en cualquier grado sustancial. Pueden utilizarse tanto mono- como polihaluros. Los catalizadores haloideos preferidos para la reacción de la presente invención comprenden NH_4Br , NH_4Cl , tetraalcoholo amónico, fluoruros, cloruros y bromuros y preferiblemente cloruro de litio. El HCl puede ser usado como el catalizador haloideo y puede añadirse a la mezcla de reacción en su forma pura o como la sal HCl de un solvente aprótico adecuado. El catalizador haloideo estará presente preferiblemente en cantidades aproximadas a 0,5 a 1,5 moles de catalizador haloideo por mol del material de principio haluro alílico.

El cloropreno es un líquido incoloro que tiene un



punto de ebullición aproximado a 59,4°C., a una presión atmosférica normal, el cual encuentra su principal uso como un monómero del cual se hace el elastómero sintético neopreno. Comunmente se produce por el tratamiento de acetileno vino.

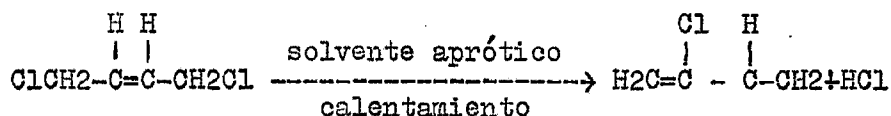
5. nilo con ácido hiperclórico frío o de la cloruración de las fracciones de petróleo C4.

El 1,4-dicloro-2-butileno se puede obtener rápidamente en cantidades masivas, a precios relativamente bajos y de este modo es un material crudo deseable para la síntesis del cloropreno.

10.

Ahora se ha descubierto que al calentar 1,4-dicloro-2-butileno en solventes apróticos, se produce una dehidrohalogenación e isomerización simultáneas, que producen cloropreno en una sóla fase económica. La reacción de la presente invención se tipifica del modo siguiente:

15.



Catalizador haloideo

Debe observarse que no es solamente un hidrógeno y cloro lo que se extrae de la molécula de 1,4-dicloro-2-butileno para formar HCl, sino que también, al mismo tiempo, se hace que un cloro pase del átomo de carbono alfa u omega al átomo de carbón interior que ha perdido sus hidrógenos, formando de este modo cloropreno. La reacción prosigue directamente en una sola fase y produce economías. El co-producto principal obtenido es 1-cloro-1,3-butadieno que es útil en sí mismo como intermedio químico.

20.

25.

Las temperaturas y presiones en las cuales se realiza la reacción de la presente invención no son severamente crí-



5. ticas, pero se preferirán las temperaturas aproximadas de 50 a 200°C y mejor aún las temperaturas de 140 a 180°C. aproximadamente. Se preferirán las presiones aproximadas de 0,01 a 100 atmósferas y de éstas las de 0,1 a cerca de 1,0 atmósferas. Un diluyente inerte tal como una purga convencional de N₂ puede utilizarse para disminuir la polimerización que sea necesaria. La reacción puede realizarse de una vez o en una base continua y preferiblemente se realiza en la fase líquida para lograr el contacto máximo entre los reactantes.
10. El proceso de la presente invención se comprenderá mejor mediante los siguientes ejemplos, que de ninguna manera deben interpretarse como una limitación de la misma.

EJEMPLO

15. A una solución de 4,332 g. (0,102 moles) de LiCl en 125 cc. de N-metilo pirrolidona a 170°C., se añaden 12,4219 g. (0,0995 moles) de 1,4-dicloro-2-butileno en un período de 1,5 horas. La reacción se efectúa en un frasco de fondo redondo de 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, embudo de adición y condensador de aire, cerrado con un tapón de destilación. Los productos volátiles se encierran en un tubo de anhídrido carbónico solidificado, protegido por una ampolla de aceite mineral. Se añaden unos cuantos cristales de hidroquinona al receptor del producto para neutralizar la polimerización.
20. En el curso de la reacción, la temperatura principal se mantiene en la gama de 48 a 53°C. Aproximadamente después de 3 a 4 horas, la temperatura principal desciende, la reacción cesa y se pasa el contenido encerrado. El contenido encerrado pesó 3,06 g. y tenía un índice de refracción de
30. $n_D^{25} = 1,4601$. Los análisis de la fase cromotográfica de



vapor indican que la mezcla del producto está compuesta del 63,35% de cloropreno, el 34,98% de 1-cloro-1,3-butadieno, 1,2% de materiales de ebullición más elevada que el 1-cloro-1,3-butadieno y el 0,5% de materiales de ebullición más baja que el cloropreno. Esto corresponde a un 22% de producto cloropreno y a un 12% de 1-cloro-1,3-butadieno. La composición de la mezcla de producto se confirma añadiendo cloropreno auténtico y 1-cloro-1,3-butadieno auténtico a una muestra del producto que después no muestra máximos adicionales en el análisis por la fase cromatográfica de vapor. También se confirma por la espectroscopia, que indica que todas las bandas descubiertas en el espectro de las normas auténticas, por el índice de refracción, por la espectroscopia ultravioleta, que indica la absorción aproximadamente a 2240 A, lo cual es característico de un dieno conjugado y también por los análisis elementales que están de acuerdo con la teoría.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCESO PARA LA SINTESIS DEL CLOROPRENO SUS DERIVADOS Y CO-PRODUCTOS", con Prioridad de la demanda de Patente en U. S. A. Serial nº 518.026, de fecha 3 de Enero de 1966, a nombre de los inventores, que han cedido sus derechos a la entidad solicitante, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, de 1,4-dicloro-2-butileno, que comprende el calentamiento de 1,4-dicloro-2-butileno, en presencia conjunta de una cantidad de catalizador de un catalizador haloideo y de cerca de 0,454 a 45,4 kg. de un solvente aprótico por cada



0,454 kg. de 1,4-dicloro-2-butileno y recuperando el cloropreno y derivados así formados.

2ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, según reivindicación 1ª, en donde el
5. solvente aprótico es seleccionado del grupo compuesto de N-alcoholo pirrolidona, dialcoholamida, nitrobenzenos y acetonitrilo y sus derivados alcoholo.

3ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, según reivindicación 1ª, en donde la
10. mezcla de reacción se calienta aproximadamente de 50 a 200°C.

4ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, según reivindicación 2ª, en donde el metal haloideo es un cloruro.

5ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, según reivindicación 2ª, en donde el
15. metal haloideo es cloruro de litio.

6ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, según reivindicación 2ª, en donde el
20. solvente comprende una parte principal de N-metilo pirrolidona.

7ª.- Proceso para la síntesis del cloropreno sus derivados y co-productos, según reivindicación 6ª, en donde el catalizador haloideo es cloruro de litio.

8ª.- PROCESO PARA LA SINTESIS DEL CLOROPRENO SUS DERIVADOS Y CO-PRODUCTOS.
25.

Según queda sustancialmente descrito en la presente

.../...



memoria que consta de ocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 DIC. 1966

MARATHON OIL COMPANY
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera