

346447  
PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 319-Sp.

346447



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de cloruros de feniltricloroacetimida".

=====  
*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====  
La presente invención se refiere a un procedimiento químicamente peculiar para la obtención de cloruros de feniltricloroacetimida parcialmente conocidos.

5. Ya es conocido que se obtiene el cloruro de

34042



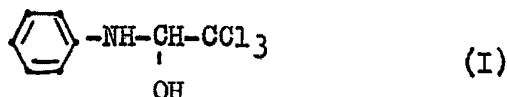
26 OCT 1961  
pentaclorofeniltricloroacetimida si el cloruro del ácido N-etil-N-fenilcarbamida se perclora en presencia de un agente halogenante. Este procedimiento muestra sin embargo una serie de desventajas. La percloración del resto fenílico y del resto etílico en el cloruro del ácido N-etil-N-fenil-carbamida exige unos tiempos de cloración muy largos y elevadas temperaturas, así como también un gran exceso en cloro. Simultáneamente se presentan problemas de corrosión. Por esta razón el procedimiento no es muy económico. Además, en el procedimiento conocido se disocia fosgeno, con lo cual se reduce el rendimiento por espacio del procedimiento. Asimismo se ha de separar el fosgeno del cloro en exceso.

5.

10.

15.

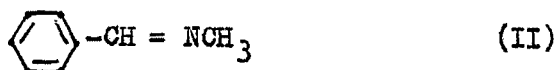
También es sabido que los aductos de cloral y de anilina, por ejemplo la N-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-anilina de fórmula



son inestables y se descomponen a temperaturas más elevadas y que por lo tanto no se pueden clorar de esta manera.

20.

Si se intenta clorar metilbenzaldimina de fórmula





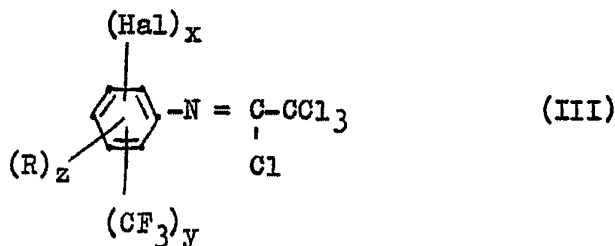
346447

26 OCT 1954

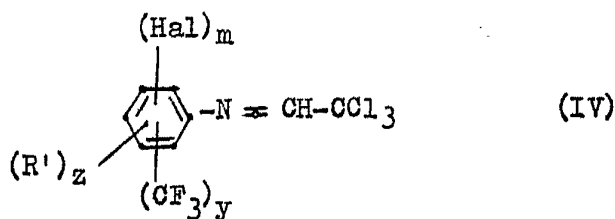
se presenta siempre una polimerización ya al comenzar la reacción.

5. De las posibles bases de Schiff de cloral y anilina solo se ha conocido hasta ahora la (2,2,2-tricloroetiliden)-anilina. Sobre su cloración o su comportamiento durante la cloración no se ha escrito nada hasta ahora en la literatura.

10. Se ha descubierto que se obtienen los cloruros de feniltricloroacetimida, parcialmente nuevos, de fórmula



15. en la que Hal significa fluor, cloro y/o bromo, R alquilo, cloroalquilo y/o nitrilo, x representa 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, y representa 0, 1 ó 2 y z 0, 1 ó 2, pudiendo por lo menos un símbolo del grupo de x e y significar por lo menos 1 y ser la suma de x, y y z como máximo 5, en elevada pureza y en un rendimiento prácticamente cuantitativo, si las (2,2,2-tricloroetiliden)-anilinas de fórmula



- 4 -  
346447



20 OCT. 1933

5. en la que Hal, y y z tienen el significado arriba indicado, R' significa alquilo y/o nitrilo y m representa 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, pudiendo por lo menos un símbolo del grupo m y y significar por lo menos 1 y la suma de m, y y z ser como máximo 5, se tratan a temperaturas de 80 hasta 250°C con cloro, en caso dado en presencia de catalizadores de cloración.

10. En esta cloración se sustituye el átomo de hidrógeno en la cadena lateral tricloraetilidénica por cloro. Además se pueden sustituir por cloro los átomos de hidrógeno en el resto fenílico y los átomos de carbono en el radical alquilo cuando R' significa alquilo.

15. Es de considerar como extraordinariamente sorprendente que la cloración según la presente invención se desarrolle llanamente y conduzca a productos de cloración inequívocamente definidos, ya que teniendo en consideración el estado de la técnica érase de suponer que, o bien los productos de partida se descompusieran o deformasen polímeros. Las sustancias que están químicamente más próximas a las anilinas según la fórmula (IV), a emplear de acuerdo con la presente invención, que las sustancias (I) y (II) indicadas al describir el estado de la técnica, no han sido cloradas hasta la fecha.

25. Comparando el procedimiento según la presente invención con el procedimiento ya conocido para la obtención del cloruro de pentaclorofeniltricloroacetimida se aprecia con facilidad que el procedimiento según la presente invención representa un progreso técnico. Este muestra una serie de ventajas. No es necesaria la larga

30.

346447



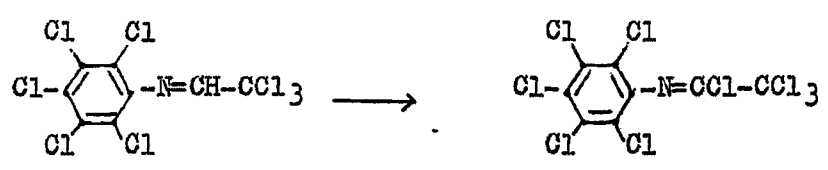
26 OCT 1951

cloración del resto etílico en el cloruro del ácido N-etil-N-fenil-carbámidá. En los productos de partida para el presente procedimiento, este resto ya está clorado con excepción de un átomo de hidrógeno. Además se elimina en el presente procedimiento la disociación de fosgeno. Simultáneamente se evita la lenta y costosa percloración del núcleo fenílico. Esta costosa percloración se puede evitar sin embargo en el procedimiento ya conocido si se emplea N-etil-pentacloroanilina. Este compuesto es sin embargo de obtención técnica más difícil que la (2,2,2-tricloroetiliden)-pentacloroanilina, que se emplea como sustancia de partida para el procedimiento de la presente invención.

Una ventaja principal del procedimiento según la presente invención consiste en que en forma especialmente sencilla se pueden obtener cloruros de fenil tricloroacetimida que están sustituidos muy especialmente en el resto fenilo.

Con los tiempos de cloración relativamente cortos en el procedimiento según la presente invención se evitan ampliamente los problemas de corrosión. Además no es necesario recuperar grandes cantidades de cloro y limpiarlas del fosgeno.

El desarrollo del procedimiento según la presente invención se puede representar por ejemplo mediante el siguiente esquema de fórmulas:



(V)



346447

Las anilinas empleadas como producto de partida están inequívocamente caracterizadas por la fórmula de arriba (IV). En esta fórmula significa Hal especialmente cloro y R' metilo, m representa preferentemente 1 hasta 5, y está por 0, 1 y 2 y z significa 0 ó 1.

5.

Como ejemplos de los derivados de la (2,2,2-tricloroetiliden)-anilina que se pueden emplear para la reacción según la presente invención sean mencionados en detalle:

10.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2-, 3- y 4-cloroanilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- y 3,5-dicloroanilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- y 3,4,5-tricloroanilina.

15.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,3,5,6-, 2,3,4,6- y 2,3,4,5-tetracloroanilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-pentacloroanilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,4- y 3,4-difluoranilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2-cloro-5-fluoranilina.

20.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,4,6-trifluoranilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-3,5-dicloro-4-fluoranilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,3,5,6-tetracloro-4-fluoranilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2-fluor-4-bromoanilina.

25.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2,4,6-trimetil-3-fluoranilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-2-metil-3-cloro-, 2-metil-4-cloro, 2-metil-5-cloro y 2-metil-6-cloroanilina.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-3-metil-4-cloroanilina.

30.

(2',2',2'-tricloroetiliden)-3-metil-6-cloroanilina.

346447



- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-4-metil-2-cl oroanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,4-di cl oro-5-metil anilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-3-bromoanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-4-bromoanilina.
- 5. (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,4,6-tribromoanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2-metil-5-bromoanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,4-dimetil-6-bromoanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,6-dibromo-4-metil anilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,4-dibromo-6-metil anilina.
- 10. (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,4-dibromo-6-cl oroanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,6-dibromo-4-cl oroanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-3,5-bis-(trifluormetil)-anilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2-trifluormetil-4-cl oro-anilina.
- 15. (2',2',2'-tricl oroetiliden)-3-trifluormetil-6-cl oro-anilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2-trifluormetil-4-ciano-anilina.
- 20. (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,6-di cl oro-4-cianoanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,3,5,6-tetracl oro-4-cianoanilina.
- (2',2',2'-tricl oroetiliden)-3-bromo-4-terc.-butil-anilina.
- 25. (2',2',2'-tricl oroetiliden)-2,3,5-tricl oro-4,6-dicia-noanilina.

Las anilinas según la fórmula (IV) no se han dado a conocer hasta ahora. Se pueden obtener sin embargo en forma sencilla mediante reacción de las sulfinilanilinas correspondientemente sustituidas con cloral, trabg

30.



346447

25 OCT.

jándose, en caso dado, en presencia de un disolvente así como, en caso dado, en presencia de un catalizador del tipo de los ácidos Lewis.

5. Un procedimiento de obtención especialmente conveniente consiste en hervir bajo reflujo aproximadamente 1 mol de sulfinilánilina con la doble cantidad molar de cloral anhídrido hasta que termina el desarrollo de dióxido de sulfuro. El cloral en exceso, que sirve como disolvente, se separa por destilación. El producto en bruto que queda cristaliza por lo general. Si esto no es el caso se somete a una destilación fraccionada.

15. La reacción según la presente invención se efectúa preferentemente bajo exclusión de disolventes. Pero sin embargo también es posible agregar diluyentes. Como tales entran en consideración todos los disolventes orgánicos que bajo las condiciones de reacción sean inertes y no se cloren. Entre estos se encuentran especialmente los hidrocarburos clorados, tales como el tetraclorocarbono, el 1,1,2,2-tetracloroetano, el o-diclorobenceno, el 1,2,4-triclorobenceno, el pentacloropropano y el octaclorociclopentano.

20. La reacción según la presente invención se realiza por lo general en presencia de agentes auxiliares. Para la cloración del radical azometino no se precisan catalizadores. Para una cloración adicional del núcleo bencénico de las 2,2,2-tricloretiliden-anilinas es sin embargo ventajoso emplear ácidos Lewis como catalizadores de cloración, así por ejemplo cloruro férrico, cloruro de aluminio anhídrido, yodo, trifluoruro de boro y

30.

- 9 -  
346447



tricloruro de antimonio. Empleados catalizadores se  
acelera la cloración del núcleo.

Las temperaturas de reacción se pueden variar entre amplios márgenes. Estas dependen especialmente del grado de cloración, que adicionalmente a la cloración del radical azometínico, se desee adicionalmente para un núcleo bencénico aún sustituible o en caso dado para los restos alquílicos existentes de las anilinas de partida. Por lo general se trabaja entre 80 y 250°C y esto por ejemplo introduciendo cloro comenzando a una temperatura por encima del punto de fusión de la anilina de partida y aumentando en el transcurso de la cloración la temperatura hasta el nivel deseado.

Para la realización del procedimiento según la presente invención se calienta el producto de partida hasta su fusión y entonces se introduce cloro. Los catalizadores a agregar en caso dado se emplean en cantidades de 0,01 hasta 5 % en peso, referido al producto de partida, bien al principio de la cloración o durante la cloración, convenientemente una vez terminada la cloración en el radical azometínico.

La elaboración se realiza en la forma usual. El cloro en exceso se retira introduciendo nitrógeno. De esta manera se obtiene directamente el producto en bruto en buen rendimiento y con un elevado grado de pureza.

Los cloruros de feniltricloroacetimida que se obtienen según el procedimiento de la presente invención muestran, al igual que el cloruro de pentaclorofeniltricloroacetimida ya conocido, propiedades acari-

346447

- 10 -

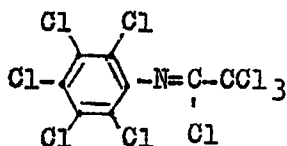
26 OCT. 1961



cidas. Sin embargo, las propiedades acaricidas no están tan destacadas como en el derivado pentaclorofenilico.

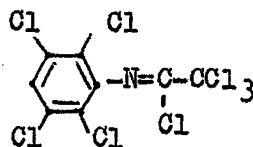
5. Los productos que se obtienen según el procedimiento de la presente invención se pueden emplear como sustancias activas acaricidas para combatir los acáridos y garrapatas, ya que tienen una fitotoxicidad muy reducida.

Ejemplo 1



10. En la fusión de 118,5 g (0,3 Mol) de (2',2',2'-trichloroetiliden)-pentacloroanilina (P.f. 94-95°C) se introduce cloro comenzando a 100°C. En el transcurso de una hora se aumenta la temperatura de la fusión a 180°C. La cloración se continúa a esta temperatura durante dos horas. Para eliminar los restos de cloro y de hidrógeno clorado se sopla entonces brevemente con nitrógeno. El producto ha recogido entonces la cantidad teórica de cloro y solidifica a 131-133°C. Representa el cloruro de pentaclorofeniltrichloroacetimida muy puro.
- 15.
- 20.

Ejemplo 2

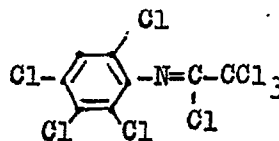


- 11 -  
346447



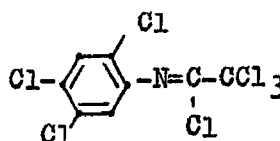
- En la fusión de 108,2 g (0,3 Mol) de (2',2',2'-triclороetiliden)-2,3,5,6-tetraclороанилина (P.f. 86°C) se introduce cloro durante una hora a 180°C y a continuación durante una hora a 200°C. Se obtiene en rendimiento prácticamente cuantitativo el cloruro de 2,3,5,6-tetraclорофенилтрихлороацетимида cuyo p.f. es de 130°C. Al cloruro de 2,3,5,6-tetraclорофенилтрихлороацетимида se le agregan 0,5 % de cloruro férrico y se continúa la cloración durante otra hora a 200°C, obteniéndose así en rendimiento asimismo prácticamente cuantitativo el cloruro de pentaclорофенилтрихлороацетимида.
- 5.
- 10.

Ejemplo 3



- Al clorar 108,2 g (0,3 Mol) de (2',2',2'-triclороetiliden)-2,3,4,6-tetraclороанилина (P.f. 83°C) bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1 se obtiene un producto de cloración líquido, que se limpia por destilación. A 180°C/0,5 Torr se obtiene en rendimiento prácticamente cuantitativo el cloruro de 2,3,4,6-tetraclорофенилтрихлороацетимида como aceite amarillo pálido cuyo índice de refracción  $n_D^{20} = 1,6043$ .
- 15.
- 20.

Ejemplo 4



346447<sup>12</sup>

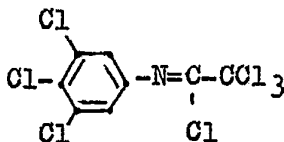


5. En la fusión de 97,8 g (0,3 Mol) de (2',2',2'-triclороetiliden)-2,4,5-triclороanilina (p.f. 159-161°C/0,2 Torr) se introducen 21,3 g de cloro durante dos horas a 180°C. A continuación se destila el producto de cloración. A 126°C/0,8 Torr se obtienen 97 g de cloruro de 2,4,5-triclороfeniltriclороacetimida como aceite amarillo cuyo índice de refracción  $n_D^{20} = 1,6035$ .

La anilina empleada como producto de partida se puede obtener de la manera siguiente:

10. 121 g de 2,4,5-triclоросulfínilanilina y 150 g de cloral anhidro se hierven bajo reflujo hasta que ha ya terminado el desarrollo de dióxido de sulfuro. El residuo que queda después de separar por destilación en cloral en exceso se fracciona en vacío. A 159-161°C/0,2 Torr se obtienen 132 g de (2',2',2'-triclороetiliden)-2,4,5-triclороanilina como aceite amarillo.

Ejemplo 5

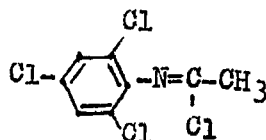


20. La cloración de la (2',2',2'-triclороetiliden)-3,5-diclороanilina (p.eb. 158°C/1,0 Torr) durante tres horas a 200°C da el cloruro de 3,4,5-triclороfeniltriclороacetimida como aceite amarillo cuyo p.eb. es de 155°C/0,25 Torr e índice de refracción  $n_D^{20} = 1,6068$ . Rendimiento: 78 % de la teoría.

346447

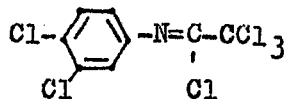


Ejemplo 6



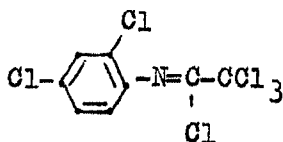
5. La cloración de la (2',2',2'-tricloroetiliden)-2,4,6-tricloroanilina durante 3 horas a 200°C da el cloruro de 2,4,6-triclorofeniltricloroacetimida como aceite amarillo cuyo p.eb. es de 110°C/0,1 Torr e índice de refracción  $n_D^{20} = 1,5920$ . Rendimiento: 85 % de la teoría.

Ejemplo 7



10. La cloración de (2',2',2'-tricloroetiliden)-3,4-dicloroanilina durante 3 horas a 200°C da el cloruro de 3,4-diclorofeniltricloroacetimida como aceite amarillo cuyo p.eb. es de 119°C/0,1 Torr e índice de refracción  $n_D^{20} = 1,6039$ . Rendimiento: 83 % de la teoría.

Ejemplo 8



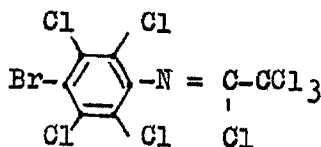
15. La cloración de (2',2',2'-tricloroetiliden)-4-cloroanilina durante tres horas a 200°C da el cloruro de 2,4-diclorofeniltricloroacetimida como aceite amari-

- 14 -  
346447



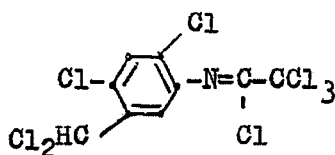
llo cuyo p.eb. es de 109°C/0,1 Torr e índice de refracción  $n_D^{20} = 1,5930$ . Rendimiento: 71 % de la teoría.

Ejemplo 9



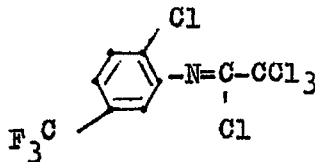
5. La cloración de (2',2',2'-tricloroetiliden)-4-bromo-2,3,5,6-tetracloroanilina durante tres horas a 200°C da el cloruro de 4-bromo-2,3,5,6-tetraclorofeniltricloroacetimida cuyo p.f. es de 112-114°C (en bencina). Rendimiento: 93 % de la teoría.

Ejemplo 10



10. La cloración de (2',2',2'-tricloroetiliden)-2,4-dicloro-5-metilanilina durante tres horas a 200°C da el cloruro de 2,4-dicloro-5-diclorometilfeniltricloroacetimida como aceite amarillo claro cuyo p.eb. es de 163-173°C/0,1 Torr. Rendimiento: 75 % de la teoría.

15. Ejemplo 11

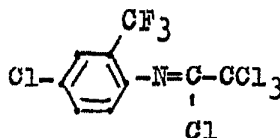


346447



5. La cloración de (2',2',2'-tricloroetiliden)-2-cloro-5-trifluormetilaniлина durante 3 horas a 200°C da el cloruro de 2-cloro-5-trifluormetilfeniltricloroacetimida como aceite amarillo claro cuyo p.eb. es de 94-96°C/0,1 Torr. Rendimiento: 82 % de la teoría.

Ejemplo 12



10. La cloración de (2',2',2'-tricloroetiliden)-2-trifluormetil-4-cloroanilina durante tres horas a 200°C da el cloruro de 2-trifluormetil-4-clorofeniltricloroacetimida como aceite amarillo claro del p.eb. 85-86°C/0,05 Torr, índice de refracción  $n_D^{20} = 1,5300$ . Rendimiento: 93 % de la teoría.

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a
20. una solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 28 de octubre de 1966, bajo el número F 50 560 IVb/12 o; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,



346447 20



caso dado en presencia de catalizadores de cloración.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores de cloración se emplean ácidos de Lewis en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 5 % en peso, respecto al producto de partida.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con cloro se efectúa en presencia de disolventes orgánicos, estables a la cloración.

4ª.- "Procedimiento para la obtención de cloruros de feniltricloroacetimida", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

26 OCT. 1987

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

E. GOMEZ ACEBO Y CAÑAS  
Ap. P. 110001 - Madrid

