

37026



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-07
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de la en-
tidad LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, domiciliada
en Bruselas (Bélgica), Rue de la Loi, núm. 33 - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION SELECTIVA DE PARAFINAS "

La presente invención se refiere a un procedimiento de haloge-
nación selectiva de parafinas por reacción de éstas, en ausencia
de oxígeno, con una sal de cobalto, en presencia de un activador
ácido y de un dador de halógeno.

5 La cloración de los hidrocarburos, tanto en fase de vapor como
en fase de líquido, por el cloro molecular u otros agentes tales
como el cloruro de sulfurilo, ha constituido el objeto de un número
considerable de trabajos. Estos han demostrado que, en todos los
casos, la sustitución de un átomo de hidrógeno con un átomo de cloro
10 se efectúa con una facilidad creciente en el orden primario < secun



5 dario \angle terciario, y ello de manera tanto más marcada cuanto más baja es la temperatura. En el caso de una parafina de cadena recta, esta regla de reactividad se traduce en el hecho de que los grupos metilo terminales presentan una mayor resistencia a la cloración que los grupos metilo internos, y que éstos son atacados de manera estadística (F. ASINGER, "Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe", Akademie Verlag, Berlin, 1956, p. 567). Asimismo, en el caso de una parafina de cadena ramificada, los enlaces C-H terciarios son atacados más fácilmente que los enlaces secundarios de los grupos metileno. En el caso de la bromuración, se comprueban también estas reglas. Por ejemplo, se ha demostrado que durante la bromuración del isopentano, el enlace C-H terciario reacciona de 30 a 40 veces más rápidamente que un enlace C-H secundario de la misma molécula (G.A. RUSSEL y H.C. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4025, 1955).

15 Ahora bien, hemos descubierto ahora que es posible atacar selectivamente el enlace C-H secundario situado en posición alfa de un grupo metilo terminal, y ello a pesar de la presencia de átomos de hidrógeno terciarios en la misma molécula.

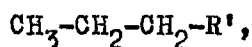
20 Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es el de crear un procedimiento de halogenación selectiva de las parafinas en cadena recta o ramificada y, más particularmente, el de crear un procedimiento en el cual esta halogenación se efectúa con preferencia en un grupo metileno próximo a un grupo metilo terminal. Otro objeto de la invención es el de crear un procedimiento en el cual esta halogenación se efectúa a baja temperatura. Otros objetos y ventajas de la invención aparecerán más claramente tanto en la descripción como en los ejemplos.

30 El procedimiento de la presente invención consiste en hacer reaccionar en fase líquida una parafina en cadena recta o ramificada con una sal de cobalto, en presencia de un activador constituido por un áci



do cuya constante de disociación es superior a 5.10^{-3} , o trifluoruro de boro o también una mezcla de ambos, y de un dador de halógeno que comprende un átomo de cloro o de bromo unido a un radical no reactivo frente a la parafina en las condiciones de la reacción; ésta
5 es efectuada en ausencia de oxígeno, a una temperatura comprendida entre -20° y 100° C.

El procedimiento de la invención puede aplicarse a cualquier parafina de cadena recta o ramificada del tipo CH_3-CH_2-R , donde R es un radical alquilo primario, cualquiera que sea la estructura de éste.
10 Sin embargo, la selectividad característica del procedimiento es particularmente notable cuando la parafina comprende cuando menos dos grupos metileno, uno de los cuales - pero no el otro - es adyacente a un grupo metilo terminal. Esta categoría de parafinas puede estar representada por la fórmula siguiente, donde R' es un radical alquilo
15 lo cualquiera, pero superior al grupo metilo :



donde R' puede ser un radical primario con cuando menos dos átomos de carbono. Por ejemplo, R' puede ser el grupo etilo; en este caso, la fórmula anterior representa el n-pentano, que, por el procedimiento de la invención, es transformado selectivamente en 2-halopentano.
20 R' puede ser también un radical secundario. Por ejemplo, R' puede ser el grupo isopropilo; en este caso, la fórmula representa en 2-metilpentano, que, por el procedimiento de la invención, es transformado en 2-metil-4-halopentano. Este segundo ejemplo ilustra particularmente bien la inesperada selectividad del procedimiento, ya que
25 la parafina comprende un enlace C-H terciario que, por los métodos anteriores, sería atacado con preferencia, dando una importante proporción de 2-metil-2-halopentano. Por fin, R' puede ser un radical terciario como en grupo t-butilo, y también aquí el grupo metileno
30 próximo al metilo será afectado con preferencia. El especialista se



dará cuenta de que los ejemplos anteriores son dados a simple título de ilustración, para que aparezca mejor la selectividad del procedimiento, y que ésta se verifica para todas las parafinas que responden a la fórmula anterior, cualquiera que sea la estructura del radical

5 R'.

Para que el procedimiento de la invención se desarrolle en fase líquida, no es siempre indispensable utilizar un disolvente. En algunos casos, la mezcla de los reactivos conduce a una solución homogénea en la cual podrá producirse la reacción de halogenación. Sin embargo, en otros casos, los reactivos deberán ser disueltos en un disolvente común. En general, puede ser utilizado cualquier líquido razonablemente inerte en las condiciones de la reacción y en el cual sean solubles tanto la parafina como los otros reactivos. Los ácidos grasos inferiores, es decir los que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono, así como sus ésteres inferiores, particularmente sus ésteres metílicos y t-butílicos, responden bien a las condiciones anteriores. El ácido acético es un disolvente particularmente ventajoso.

10

15

Para halogenar una parafina por el procedimiento de la invención, es indispensable poner simultáneamente en acción los reactivos indicados más arriba, es decir una sal de cobalto, un activador ácido y un dador de halógeno. En efecto, ninguna reacción de halogenación se produce de manera apreciable si se omite en el sistema uno de estos reactivos. El mecanismo de la reacción y el papel desempeñado por dichos reactivos no son conocidos con certidumbre. Sin embargo, en la solicitud de patente belga nº PV 61.900 de la solicitante, se demuestra que en presencia de una sal de cobalto, de un activador ácido y de un disolvente carboxílico, las parafinas en cadena recta son transformadas en productos oxigenados y particularmente en ésteres. Ahora bien, esta transformación se efectúa con una selectividad idéntica a la observada en el presente procedimiento, en el sentido de que los

20

25

30



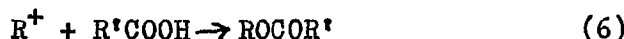
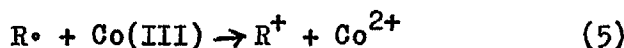
productos oxigenados en posición alfa de un grupo metilo terminal son en mayoría. Se puede deducir de ello que el ataque inicial de la parafina es el mismo en ambos casos y que está asegurado por un agente de cobalto. Este no puede ser la sal de cobalto misma, ya que en ausencia de activador no manifiesta prácticamente actividad alguna. Es más probable que la sal de cobalto y el activador actúen entre sí dando una especie nueva y más reactiva, que sería responsable del ataque inicial del substrato. Por ejemplo, puede concebirse el mecanismo siguiente, donde la parafina, el activador, la sal de cobalto y la especie activa que se deriva de ellos están representados respectivamente por RH, AH, Co^{3+} y Co(III) :



En presencia de un dador de halógeno BX, donde X representa un átomo de cloro o de bromo, se tendría luego



Por el contrario, en ausencia del dador de halógeno, el radical R^\bullet sería oxidado a su vez dando una sal de carbonio que, en presencia de un disolvente carboxílico, conduciría a un éster :



La naturaleza radical del producto del ataque primario de la parafina (reacción 3) no presenta duda alguna porque en el presente procedimiento, como en las halogenaciones clásicas, la reacción es inhibida muy fuertemente por el oxígeno, lo que no puede ser explicado sino por la reacción



La naturaleza de la sal de cobalto utilizada según la invención puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, las sales de co-

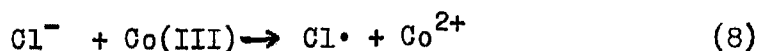


balto de los ácidos carboxílicos ofrecen la ventaja de ser general-
mente bien solubles en medio orgánico y de prepararse fácilmente par-
tiendo de las correspondientes sales cobaltosas. Son particularmente
5 ventajasas, desde estos puntos de vista, las sales de cobalto de los
ácidos grasos inferiores, es decir que comprenden de 2 a 4 átomos de
carbono y, más particularmente todavía, el acetato de cobalto. Este,
por ejemplo, puede prepararse mediante cooxidación del acetato cobal-
toso con acetaldehído en ácido acético y en presencia de oxígeno
(Patente USA 1.976.757). Las sales de cobalto de los otros ácidos gra-
10 sos pueden ser preparadas de manera análoga o por reacción de inter-
cambio entre éstos y el acetato de cobalto.

Sin embargo, como se ha dicho más arriba, estas sales de cobal-
to no reaccionan de manera suficiente con las parafinas si no son ac-
tivadas por un ácido mineral u orgánico relativamente fuerte. Los
15 ácidos que más convienen para desempeñar este papel son aquellos cu-
ya constante de disociación K es superior a $5 \cdot 10^{-3}$. También tienen
que ser solubles en el medio de la reacción y no interferir con la
reacción. A título de ejemplo, se puede citar el ácido sulfúrico
($K_1 > 1$), el ácido perclórico ($K > 1$), el ácido trifluoroacético
20 ($K = 6 \cdot 10^{-1}$), el ácido tricloroacético ($K = 2 \cdot 10^{-1}$), el ácido tribro-
moacético ($K = 2 \cdot 10^{-1}$), el ácido dicloroacético ($K = 3,3 \cdot 10^{-2}$), el
ácido fosfórico ($K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$), etc. Algunos ácidos de Lewis, como
el trifluoruro de boro, tienen también un efecto activador. También
se puede utilizar una mezcla de estos ácidos. Sin embargo, los ácidos
25 que contienen cloro, bromo o iodo en forma iónica, como el ácido clor-
hídrico, bromhídrico o yodhídrico, o también el tricloruro de alumi-
nio, tienen que evitarse porque interfieren con la reacción. El áci-
do clorhídrico, especialmente, provoca una importante formación de
productos clorados de manera no selectiva, muy probablemente a conse-
30 cuencia de un ataque de la parafina por radicales cloro salidos de

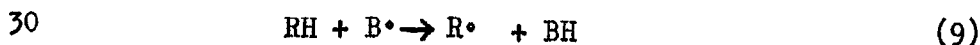


la reacción



El efecto activador de los ácidos definidos anteriormente se manifiesta simultáneamente en la velocidad de la reacción y en su grado de avance. Este es tanto más pronunciado cuanto más fuerte es el ácido y, hasta cierto límite, cuanto más elevada es su concentración. Por otra parte, la cantidad de ácido tiene que estar en relación con la cantidad de sal de cobalto empleada. Por ejemplo, cuando, como activador, se usa ácido sulfúrico, es necesaria una relación molar ácido/sal de aproximadamente 2 para alcanzar un máximo de actividad. Con un ácido menos fuerte como el ácido trifluoroacético, es preferible una relación de 5 a 20. Estos distintos hechos, así como la gran diversidad de los ácidos susceptibles de desempeñar el papel de activador, sugieren que el efecto de éstos depende menos de la naturaleza de su anión que de su aptitud para liberar protones, según la hipótesis formulada anteriormente (reacciones 1 y 2).

La naturaleza del dador de halógeno utilizado según la invención puede variar también dentro de amplios límites. Sin embargo, para que un compuesto halogenado pueda desempeñar el papel de dador de halógeno, deben satisfacerse ciertas condiciones. Considerando el esquema de reacciones propuesto anteriormente, el especialista se dará cuenta de que, para obtener un elevado rendimiento de productos halogenados, la reacción 4 tiene que imponerse a la reacción 5, que conduce a la formación de productos oxigenados. Es preciso, pues, que la energía de activación de la reacción 4 sea pequeña y, para ello, que la energía de disociación del enlace B-X sea netamente inferior a la del enlace R-X. Por otra parte, para que la selectividad del procedimiento subsista, es necesario que el radical B· liberado por la reacción 4 sea inerte frente al substrato, es decir que no tenga lugar la reacción siguiente





Para ello, es preciso que la energía de disociación del enlace B-H sea netamente inferior a la del enlace R-H. Estas dos condiciones están satisfechas cuando el radical B• es estabilizado fuertemente por resonancia. Es el caso de los radicales del tipo $\cdot\text{CX}_3$, $\cdot\text{CHX}_2$, $\cdot\text{CH}_2\text{X}$, etc., donde X representa un átomo de cloro o de bromo. Es también el caso de los radicales del tipo $\cdot\text{CX}_2\text{COOH}$, $\cdot\text{CHXCOOH}$, $\cdot\text{CX}_2\text{COOR}$, $\cdot\text{CX}_2\text{CN}$, etc., que, además, son estabilizados por conjugación con el grupo $-\text{CO}-$ o $-\text{CN}$.

Se deriva de ello que, entre los compuestos halogenados capaces de desempeñar el papel de dador de halógeno en el procedimiento de la invención, figuran los halogenometanos que comprenden cuando menos dos átomos de halógeno elegidos en el grupo que comprende el cloro y el bromo. Como ejemplos específicos de esta clase de compuestos, se puede citar el tetracloruro de carbono, el triclorobromometano, el diclorodibromometano, el clorotribromometano, el tetrabromuro de carbono, el bromoformo, el clorodibromometano, el diclorobromometano, el cloroformo, el cloruro de metileno, etc. También convienen como dadores de halógeno los compuestos que comprenden cuando menos un átomo de bromo o dos átomos de cloro fijados a un mismo átomo de carbono situado en posición alfa de una función carbonilo o nitrilo. Como ejemplos específicos de esta otra clase de compuestos, pueden citarse el ácido tricloroacético, el ácido dicloroacético, el ácido tribromoacético, el ácido dibromoacético, el ácido bromoacético, el ácido α -bromoisobutírico, los ésteres de tales ácidos, el tricloroacetoneitrilo, el dibromoacetoneitrilo, etc. Al leer esta lista, se comprobará que algunos ácidos que pueden ser dadores de halógeno tienen una constante de acidez que les permite desempeñar también el papel de activador. Es éste especialmente el caso del ácido tricloroacético y del ácido tribromoacético. Tales ácidos pueden efectivamente desempeñar las dos funciones en la misma reacción. El bromo molecular puede también actuar como dador de halógeno porque sa-



tisface las dos condiciones energéticas enunciadas anteriormente : su energía de disociación (46 Kcal) es muy inferior a la del enlace R-X de un bromuro de alquilo (de 59 a 67 Kcal) y, por otra parte, la energía de disociación del enlace H-Br (87 Kcal) es inferior a la del enlace C-H de una parafina (de 90 a 102 Kcal). Esto no es verdad en el caso del cloro molecular y, de hecho, éste conduce a una cloración no selectiva.

Para que el rendimiento del procedimiento de productos halogenados sea elevado, basta no sólo hacer uso de un dador de halógeno eficaz, sino que hay también que utilizarlo en cantidad suficiente. Si el ataque de la parafina se efectúa según la reacción 3, el dador de halógeno tiene que estar presente en cantidad cuando menos equivalente, sobre una base molar, a la cantidad de sal de cobalto, para que los radicales salidos de este ataque puedan reaccionar útilmente. Un exceso con relación a esta cantidad será incluso preferible para favorecer en un máximo la reacción de halogenación. En la práctica, una concentración de dador de halógeno de 1,5 a 15 veces más elevada que la de la sal de cobalto es generalmente suficiente para conseguir buenos resultados. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso utilizar cantidades más importantes e incluso emplear eventualmente el halógeno como disolvente.

La cantidad de sal de cobalto para emplear depende, evidentemente, de la conversión que se desea obtener. La halogenación de una molécula de parafina por el procedimiento de la invención requiere, según las condiciones, la reducción de 2 a 10 átomos de cobalto. Sin embargo, es en general ventajoso limitarse a pequeños grados de conversión, para evitar las reacciones secundarias.

Además de los factores indicados anteriormente, hay que advertir también que, para obtener un rendimiento elevado de productos halogenados, es importante el que el medio de la reacción esté tan exen



to de agua como sea posible. En efecto, se observa que la presencia de agua favorece la formación de productos oxigenados, particularmente de cetonas, en detrimento de los productos halogenados. Por fin, hay que recordar que el mismo fenómeno se produce de manera drástica en presencia de oxígeno molecular, por lo cual éste debe ser evitado rigurosamente.

Las distintas ventajas y aspectos de la invención serán ilustrados ahora por los ejemplos siguientes. Sin embargo, éstos no son dados sino a título descriptivo y no deben ser considerados en modo alguno como una delimitación de la invención, descrita en sí misma en el conjunto de la Memoria y de las reivindicaciones.

Ejemplo 1:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido sulfúrico-tetracloruro de carbono.

Se mantiene a 20° C., sin agitación, bajo atmósfera de nitrógeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de n-heptano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto, 0,2 mol/l de ácido sulfúrico y 1,5 mol/l de tetracloruro de carbono en ácido acético. A los 90 minutos, se diluye la mezcla de la reacción con una solución saturada de cloruro de sodio y se somete a reiteradas extracciones con éter. El análisis cromatográfico en fase de vapor del extracto etéreo permite identificar los productos siguientes cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares:

- Cloruros de heptilo : 69% (isómero 1:6%; 2:65%; 3:19%; 4:10%);
Acetatos de heptilo : 16% (isómero 1:0%; 2:70%; 3:22%; 4:8%);
Heptanoles : 8% (isómero 1:0%; 2:70%; 3:24%; 4:6%);
Heptanonas : 7% (isómero 2:73%; 3:19%; 4:8%).

Procediendo de la manera anterior, pero omitiendo la incorporación al medio del ácido sulfúrico o del acetato de cobalto, no puede detectarse producto alguno.



Este ejemplo demuestra la necesidad de utilizar una sal de cobalto y un activador ácido para obtener productos halogenados por el procedimiento de la invención.

Ejemplo 2:

5 Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido sulfúrico-ácido tricloroacético.

Operando como en el Ejemplo 1, pero sustituyendo el tetracloruro de carbono con ácido tricloroacético de igual concentración, se identifican los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 55% (isómero 1:9%; 2:62%; 3:21%; 4:8%);

Acetatos de heptilo : 23% (isómero 1:0%; 2:70%; 3:20%; 4:10%);

Heptanoles : 17% (isómero 1:0%; 2:55%; 3:24%; 4:21%);

Heptanonas : 5% (isómero 2:80%; 3:12%; 4:8%).

15 Ejemplo 3:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido sulfúrico-cloroformo.

Operando como en el ejemplo 1, pero sustituyendo el tetracloruro de carbono con cloroformo de igual concentración, se identifican los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 64% (isómero 1:7%; 2:50%; 3:32%; 4:11%);

Acetatos de heptilo : 13% (isómero 1:0%; 2:69%; 3:23%; 4:8%);

Heptanoles : 14% (isómero 1:0%; 2:59%; 3:33%; 4:8%);

25 Heptanonas : 9% (isómero 2:56%; 3:29%; 4:15%).

Ejemplo 4 :

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido sulfúrico-cloruro de metileno.

Operando como en el ejemplo 1, pero sustituyendo el tetracloruro de carbono con cloruro de metileno de igual concentración, se iden



tifican los productos siguientes, cuyas proporciones están expresadas en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 63% (isómero 1:5%; 2:57%; 3:27%; 4:11%);

Acetatos de heptilo : 17% (isómero 1:0%; 2:68%; 3:23%; 4:9%);

5 Heptanoles : 13% (isómero 1:0%; 2:64%; 3:29%; 4:7%);

Heptanonas : 7% (isómero 2:64%; 3:26%; 4:10%).

Ejemplo 5:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido perclórico-tetracloruro de carbono.

10 Se mantiene a 20° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 moles/l de n-heptano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto, 1,0 mol/l de acetato perclórico y 1,5 mol/l de tetracloruro de carbono en ácido acético. A las 18 horas, se trata la mezcla de la reacción como en el ejemplo

15 1. El análisis del extracto etéreo permite identificar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 65% (isómero 1:6%; 2:59%; 3:23%; 4:12%);

Acetatos de heptilo : 29% (isómero 1:0%; 2:66%; 3:24%; 4:10%);

20 Heptanoles : 5% (isómeros 1:0%; 2:57%; 3:30%; 4:13%);

Heptanonas : 1% (isómeros 2:49%; 3:30%; 4:21%).

Ejemplo 6:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto -trifluoruro de boro-tetracloruro de carbono.

25 Procediendo como en el ejemplo 5, pero sustituyendo el ácido perclórico con trifluoruro de boro de una concentración de 1,5 mol/l, el análisis cromatográfico permite identificar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

30 Cloruros de heptilo : 50% (isómero 1:1%; 2:54%; 3:33%; 4:12%);



Acetatos de heptilo : 28% (isómero 1%; 2:65%; 3:30%; 4:5%);
Heptanonas : 14% (isómero 2:62%; 3:26%; 4:12%);
Heptanoles : 8% (isómero 2:[†] 100%).

Ejemplo 7:

5 Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido trifluoroacético-tetracloruro de carbono.

Procediendo como en el ejemplo 5, pero sustituyendo el ácido perclórico con ácido trifluoroacético de una concentración de 1,5 moles/l el análisis permite establecer que el 4,3% del n-heptano empleado se
10 ha transformado dando lugar a los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 92% (isómero 1:4%; 2:80%; 3:10%; 4:6%);
Acetatos de heptilo : 4% (isómero 1:0%; 2:80%; 3:15%; 4:5%);
Heptanoles : 3% (isómero 1:0%; 2:77%; 3:23%; 4:0%);
15 Heptanonas : 1% (isómero 2:82%; 3:18%; 4:0%).

Se ve que, utilizando el ácido trifluoroacético como activador, el heptano es transformado casi exclusivamente en cloruros de heptilo con una selectividad particularmente elevada para el isómero 2.

Ejemplo 8:

20 Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético-tetracloruro de carbono.

Procediendo como en el ejemplo 5, pero sustituyendo el ácido perclórico con ácido tricloroacético de una concentración de 1,5 mol/l, el análisis permite comprobar que el 3,2% del n-heptano empleado se
25 ha transformado dando lugar a los productos siguientes, cuyas proporciones relativas se expresan en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 89% (isómero 1:7%; 2:73%; 3:13%; 4:7%);
Acetatos de heptilo : 5% (isómero 1:0%; 2:77%; 3:16%; 4:7%);
Heptanoles : 5% (isómero 1:0%; 2:80%; 3:16%; 4:4%);
30 Heptanonas : 1% (isómero 2:72%; 3:19%; 4:9%).



Ejemplo 9:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

Se mantiene a 20^a C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 moles/l de n-heptano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 18 horas, se trata y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. Se comprueba así que el 3,3% del n-heptano empleado se ha transformado dando lugar a los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Cloruros de heptilo : 60% (isómero 1:6%; 2:77%; 3:12%; 4:5%);
Heptanonas : 18% (isómero 2:84%; 3:12%; 4:4%);
Acetatos de heptilo : 13% (isómero 1:6%; 2:74%; 3:14%; 4:6%);
Heptanoles : 9% (isómero 1:0%; 2:81%; 3:15%; 4:4%).

Este ejemplo muestra que el ácido tricloroacético puede desempeñar simultáneamente el papel de activador y el de dador de halógeno.

Ejemplo 10:

Trabajando en las mismas condiciones del ejemplo 9, pero tomando precauciones particulares para obtener el medio más anhidro posible, se comprueba que el 2,8% del n-heptano ha sido transformado dando lugar a los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Cloruros de heptilo : 80% (isómero 1:7%; 2:79%; 3:9%; 4:5%);
Acetatos de heptilo : 14% (isómero 1:0%; 2:78%; 3:16%; 4:6%);
Heptanoles : 5% (isómero 1:0%; 2:74%; 3:13%; 4:13%);
Heptanonas : 1% (isómero 2:93%; 3:7%; 4:0%).

Comparando estos resultados con los del ejemplo 9, se ve que, operando en medio anhidro, la proporción de halogenuros resulta netamente mejorada.



Ejemplo 11 :

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético, utilizando ácido propiónico como disolvente.

5 Se mantiene a 25° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de n-heptano, 0,2 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tricloroacético en ácido propiónico. A las 18 horas, se trata la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. El análisis permite comprobar
10 que el 80% aproximadamente de los productos obtenidos está constituido por cloruros de heptilo (isómero 1:6%; 2:80%; 3:10%; 4:4%).

Operando en las mismas condiciones, pero sustituyendo el acetato de cobalto con propionato de cobalto, se obtienen resultados idénticos.

15 Ejemplo 12:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto -ácido tricloroacético, empleando como disolvente acetato de metilo.

20 Se repite el ejemplo 11 sustituyendo el ácido propiónico con acetato de metilo. El análisis permite identificar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Cloruros de heptilo : 72% (isómero 1:10%; 2:76%; 3:10%; 4:4%);

Acetatos de heptilo : 16% (isómero 1:13%; 2:67%; 3:15%; 4:5%);

25 Heptanoles : 7% (isómero 2, únicamente indicios);

Heptanonas : 5% (isómero 2, únicamente indicios).

Ejemplo 13:

30 Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético, en ausencia de disolvente extraño.



Se mantiene a 20° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,1 mol/l de acetato de cobalto y 0,75 mol/l de ácido tricloroacético en el n-heptano. A las 18 horas, se trata la mezcla de la reacción y se analiza como en el ejemplo 1. El análisis permite identificar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Cloruro de heptilo : 57% (isómero 1:16%; 2:68%; 3:12%; 4:4%);
- Heptanoles : 27% (isómero 1:0%; 2:78%; 3:18%; 4:4%);
- 10 Heptanonas : 11% (isómero 2:86%; 3:11%; 4:3%);
- Acetatos de heptilo : 5% (isómero 1:0%; 2:70%; 3:21%; 4:9%).

Ejemplo 14:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto, ácido tricloroacético, tetracloruro de carbono, en ausencia de disolvente extraño.

Se mantiene a 20° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de n-heptano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono. A las 18 horas, se trata y analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. El análisis permite identificar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Cloruros de heptilo : 75% (isómero 1:15%; 2:68%; 3:12%; 4:5%);
- Heptanoles : 25% (isómero 1:0%; 2:71%; 3:23%; 4:6%).

25 Este ejemplo ilustra la posibilidad de utilizar el dador de halógeno como disolvente.

Ejemplo 15:

Este ejemplo ilustra el efecto de la temperatura sobre la cloración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.



El ensayo del ejemplo 9 ha sido repetido a distintas temperaturas. En todos los casos, los productos obtenidos están constituidos en su mayoría por cloruros de heptilo cuya distribución de isómeros está indicada en la Tabla siguiente, donde vuelven a tomarse igualmente los resultados del ejemplo 9.

Temperaturas (^o C.)	Cloruros de heptilo (% relativos)			
	1	2	3	4
20	6	77	12	5
35	8	79	8	5
70	9	64	20	7
90	9	55	27	9

Estos resultados muestran que la selectividad de isómero 2 es prácticamente idéntica a 20^o y a 35^o C., pero que disminuye luego para aproximarse al valor estadístico (40% sin tener en cuenta la contribución de los grupos metilo).

Ejemplo 16:

Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido sulfúrico-triclorobromometano.

Se mantiene a 20^o C., sin agitación, en la oscuridad y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprendía 0,5 mol/l de n-heptano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto, 0,2 mol/l de ácido sulfúrico y 1,5 mol/l de triclorobromometano en ácido acético. A las 18 horas, se trata y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. Se comprueba así que el 10% del n-heptano empleado se ha transformado dando lugar a los productos siguientes : Bromuros de heptilo : 100% (isómero 1:4%; 2:47%; 3:33%; 4:16%).

Ejemplo 17:

Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido sulfúrico-bromo.

Se repite el ejemplo 16 sustituyendo el triclorobromometano con



bromo de una concentración de 0,15 mol/l. A los 20 minutos, se trata y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. Se comprueba así que el 6% del n-heptano empleado se ha transformado dando lugar a los productos siguientes:

5 Bromuros de heptilo : 100% (isómero 1:1%; 2:51%; 3:32%; 4:16%).

Este ejemplo demuestra la posibilidad de utilizar el bromo molecular como agente de bromuración.

Ejemplo 18:

Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético-triclorobromometano.

Se mantiene a 20° C., sin agitación, en la oscuridad y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de n-heptano, 0,1 mol de acetato de cobalto, 1,5 mol/l de ácido tricloroacético y 1,5 mol de triclorobromometano en ácido acético. A las 24 horas, se trata y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. Se comprueba así que el 8% del n-heptano empleado se ha transformado dando lugar a los productos siguientes : Bromuros de heptilo : 100% (isómero 1:5%; 2:66%; 3:20%; 4:9%).

Este ejemplo muestra que en presencia de un dador de bromo, el ácido tricloroacético desempeña únicamente el papel de activador, y no ya el de dador de halógeno.

Ejemplo 19:

Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético-bromo.

Se repite el ejemplo 17 sustituyendo el ácido sulfúrico con ácido tricloroacético de una concentración de 1,5 mol/l. El análisis muestra que a las 4 horas de reacción, el 3,6% del n-heptano empleado se ha transformado dando lugar a los productos siguientes : Bromuros de heptilo : 100% (isómero 1:2%; 2:60%; 3:24%; 4:14%).

30 Ejemplo 20:



Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido tribromoacético.

Se mantiene a 20° C., sin agitación, en la oscuridad y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de n-heptano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tribromoacético en ácido acético. A las 19 horas, se trata y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. Se comprueba así que el 6,1% del n-heptano empleado se ha transformado dando lugar a los productos siguientes :

10 Bromuros de heptilo : 100% (isómero 1:1%; 2:57%; 3:27%; 4:15%).

Se ve que, lo mismo que el ácido tricloroacético del ejemplo 9, el ácido tribromoacético puede desempeñar simultáneamente el papel de activador y de dador de halógeno.

Ejemplo 21:

15 Este ejemplo ilustra la bromuración de n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido dibromoacético.

Se repite el ejemplo 20 sustituyendo el ácido tribromoacético con ácido dibromoacético de igual concentración. El análisis permite comprobar que el 2,3% del n-heptano empleado se ha transformado,

20 dando lugar a los productos siguientes :

Bromuros de heptilo : 100% (isómero 1:1%; 2:62%; 3:24%; 4:13%).

Ejemplo 22:

Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido trifluoroacético-ácido monobromoacético.

25 Se repite el ejemplo 20 sustituyendo el ácido tribromoacético con ácido trifluoroacético y ácido monobromoacético, cada uno de una concentración de 1,5 mol/l. El análisis permite comprobar que el 2,5% del n-heptano empleado se ha transformado, dando lugar a los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

30



Bromuros de heptilo : 84% (isómero 1:2%; 2:60%; 3:26%; 4:12%);
Acetatos de heptilo : 8% (isómero 1:0%; 2:68%; 3:22%; 4:10%);
Heptanonas : 6% (isómero 2:75%; 3:17%; 4:8%);
Heptanoles : 2% (isómero 1:0%; 2:70%; 3:20%; 4:10%).

5 Omitiéndolo la adición de ácido trifluoroacético al sistema, se obtienen los mismos productos, que sin embargo no corresponden sino a una transformación del 0,6% del n-heptano empleado.

Este ejemplo muestra que el ácido monobromoacético puede ser empleado en la presente invención como dador de halógeno, pero que su acidez es insuficiente para que pueda desempeñar eficazmente el papel de activador.

Ejemplo 23:

Este ejemplo ilustra la bromuración del n-heptano por el sistema acetato de cobalto-ácido trifluoroacético-ácido α -bromoisobutírico.

15 Se repite el ejemplo 20 sustituyendo el ácido tribromoacético con ácido trifluoroacético y ácido α -bromoisobutírico, cada uno de una concentración de 1,5 mol/l. El análisis permite controlar que el 2,2% del n-heptano empleado se ha transformado, dando lugar a los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

20 Bromuro de heptilo : 91% (isómero 1:3%; 2:75%; 3:16%; 4:6%);
Heptanonas : 5% (isómero 2:85%; 3:10%; 4:5%);
Acetatos de heptilo : 3% (isómero 1:0%; 2:79%; 3:15%; 4:6%);
Heptanoles : 1% (isómero 2, únicamente indicios).

25 Omitiendo la adición de ácido trifluoroacético al sistema, se obtienen los mismos productos, que sin embargo no corresponden sino al 0,4% del n-heptano empleado.

Este ejemplo muestra que, lo mismo que el ácido monobromoacético, el ácido α -bromoisobutírico puede desempeñar el papel de dador de halógeno, pero no el de activador.



Ejemplo 24:

Este ejemplo ilustra la cloración del n-decano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

Se mantiene a 20° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de n-decano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 18 horas, se trata y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. Se comprueba así que el 63% aproximadamente de los productos obtenidos está constituido por cloruros de decilo (isómero 1:5%; 2:67%; 3:13%; 4+5:15%).

Ejemplo 25:

Este ejemplo ilustra la cloración del 2-metilpentano por el sistema acetato de cobalto-ácido tricloroacético.

Se mantiene a 20° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,8 mol/l de 2-metilpentano, 0,2 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 30 horas, se trata y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis permite comprobar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

2-metilcloropentano : 50% (isómero 1:6%; 2:5%; 3:2%; 4:74%; 5:13%);

Acetatos de 2-metilpentanol : 44% (isómero 1:0%; 2:66%; 3:2%; 4:32%; 5:0%);

2-metilpentanoles : 4% (isómero 1:0%; 2:36%; 3:34%; 4:30%; 5:0%);

2-metilpentanonas : 2% (isómero 3:0%; 4:100%).

Se ve que, a pesar de la presencia de un átomo de hidrógeno terciario, la cloración del hidrocarburo se efectúa principalmente en el grupo metileno situado en posición 4.

Ejemplo 26:

Este ejemplo ilustra la cloración del 2-metilhexano por el sis-



tema acetato de cobalto -ácido tricloroacético.

Se mantiene a 20° C., sin agitación y bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 mol/l de 2-metilhexano, 0,1 mol/l de acetato de cobalto y 1,5 mol/l de ácido tricloroacético en ácido acético. A las 24 horas, se trata y analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de reacción. El análisis permite identificar los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 2-metilclorohexanos : 59% (isómero 1:5%; 2+3+4:16%; 5:74%; 6:5%);
- 10 Acetatos de 2-metilhexanol : 27% (isómero 1:0%; 2:73%; 3:0%; 4:0%; 5:27%; 6:0%);
- 2-metilhexanoles : 8% (isómero 1:0%; 2:38%; 3:9%; 4:9%; 5:44%; 6:0%);
- 2-metilhexanonas : 6% (isómero 5, únicamente indicios).

Ejemplo 27:

15 Procediendo como en el ejemplo anterior, pero tomando precauciones particulares para hacer lo más anhidro posible el medio, se obtienen los productos siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- 2-metilclorohexanos : 71% (isómero 1:4%; 2+3+4:16%; 5:75%; 6:5%);
- 20 Acetatos de 2-metilhexanol : 21% (isómero 1:0%; 2:81%; 3:0%; 4:0%; 5:19%; 6:0%);
- 2-metilhexanoles : 5% (isómero 1:0%; 2:41%; 3:0%; 4:7%; 5:52%; 6:0%);
- 2-metilhexanonas : 3% (isómero 5, únicamente indicios).

25 Este ejemplo confirma el interés que hay en operar en medio anhidro para favorecer la formación de halogenuros.

Al leer la descripción y los ejemplos anteriores, el especialista se dará cuenta de que la presente invención no se limita ni a las condiciones ni a los reactivos particulares que se mencionan en ella y que distintas variantes y modificaciones pueden ser introducidas en ella sin por ello apartarse del espíritu de la invención y de su



alcance, tales como se han descrito.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento de halogenación selectiva de una parafina de cadena recta o ramificada del tipo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$, donde R es un grupo alquilo primario, con fijación preferente del átomo de halógeno sobre el átomo de carbono de un grupo metileno en posición alfa de un grupo metilo terminal, caracterizado por consistir en hacerse reaccionar en fase líquida dicha parafina con una sal de cobalto en presencia de un activador elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 5.10^{-3} y que no interfieren con la reacción, el trifluoruro de boro y sus mezclas, y de un dador de halógeno elegido en el grupo constituido por el bromo molecular y los compuestos BX, donde X es un átomo de halógeno elegido en el grupo que comprende el cloro y el bromo y donde B es un radical estabilizado por resonancia y no reactivo frente a la parafina, a una temperatura comprendida entre -20° y 100° C. y en ausencia de oxígeno molecular.

2^a.- Procedimiento de halogenación selectiva de una parafina de cadena recta o ramificada del tipo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$, donde R es un grupo alquilo primario, con fijación preferente del átomo de halógeno sobre el átomo de carbono de un grupo metileno en posición alfa de un grupo metilo terminal, caracterizado por consistir en hacerse reaccionar, en presencia de un disolvente prácticamente inerte en las condiciones de la reacción, dicha parafina con una sal de cobalto, en presencia de un activador elegido en el grupo constituido por los ácidos cuya constante de disociación es superior a 5.10^{-3} y que no interfieren con la reacción, el trifluoruro de boro así como sus



mezclas, y de un dador de halógeno elegido en el grupo constituido por el bromo molecular y los compuestos BX, donde X es un átomo de halógeno elegido en el grupo que comprende el cloro y el bromo y donde B es un radical estabilizado por resonancia y no reactivo frente a la parafina, a una temperatura comprendida entre -20° y 100° C. y en ausencia de oxígeno.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el radical R comprende más de 2 átomos de carbono.

10 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que la sal de cobalto es la sal de un ácido graso que comprende de 2 a 4 átomos de carbono.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado por el hecho de que la sal de cobalto es acetato de cobalto.

15 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el activador es elegido en el grupo constituido por los ácidos sulfúrico, perclórico, trifluoroacético, tricloroacético, tribromoacético, dicloroacético y fosfórico, y el trifluoruro de boro, así como sus mezclas.

20 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el dador de halógeno es un halometano que comprende cuando menos 2 átomos de halógeno elegidos en el grupo que comprende el cloro y el bromo.

25 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el dador de halógeno es un compuesto que comprende cuando menos 2 átomos de cloro fijados a un mismo átomo de carbono situado en posición alfa de una función elegida en el grupo que comprende las funciones carbonilo y nitrilo.

30 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado por el hecho de que el dador de halógeno es ácido tricloroacético.



10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que el dador de halógeno es un compuesto que comprende cuando menos un átomo de bromo fijado a un átomo de carbono en posición alfa de una función elegida en el grupo que comprende las
5 funciones carbonilo y nitrilo.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que el dador de halógeno es ácido tribromoacético.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo que comprende los ácidos grasos con 2 a 4 átomos de carbono, así como sus ésteres metílicos y t-butílicos.
10

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de ejecutarse la reacción en medio anhidro.
15

15ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

20 " PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION SELECTIVA DE PARAFINAS "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 AGO. 1969

P.A.,

PEDRO FELIPE MAÑA
P. P.