

378445



BR. 1970

SECCION PROMIDA
AGENCIA
CLAS. 007
SUBCLASE C

378445

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un_a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: s.a. P R B

RESIDENCIA: 12 Avenue de Broqueville, 1150 BRUXELLES,

Bélgica

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE ARIILACION DE LAS

OLEFINAS MEDIANTE SALES DE ARILDIAZO-

NIO"

Prioridad: Patentes belgas n.º 731.359 del 10-4-69

741.640 13-11-69

87.126 31-3-70

378445



10 ABR, 1970

1 Este invento tiene por objeto un nuevo procedi-
miento de arilación de olefinas mediante haluros de aril-
diazonio, caracterizado por el hecho de que esta reacción
5 es conducida en presencia de un ácido alcanico y de que
se hace uso de un haluro de cobre, preferiblemente cupro-
so, como catalizador.

La reacción de arilación de las olefinas por me-
dio de los haluros de arildiazonio correspondientes, rea-
lizada en presencia de un catalizador, es conocida y está
10 descrita en la bibliografía bajo el nombre de "reacción
de Meerwein" [J. prakt. Chem. 152 (1939) 237-266]. Puede
ser resumida de la forma siguiente:

- a. diazotación de una arilamina
- b. reacción de la sal de arildiazonio obtenida con
15 una olefina, en presencia de un catalizador.

Con algunas excepciones, los rendimientos de es-
te método conocido son generalmente mediocres y a veces
muy débiles.

Además, es igualmente sabido que, con objeto de
20 reducir la formación de ciertos subproductos, principalmen-
te los debidos a la reacción de Sandmeyer, hasta ahora era
necesario efectuar la presente reacción de arilación a tem-
peraturas con frecuencia muy bajas lo que, en contrapartida,
no solamente afectaba a la velocidad de esta reacción de
25 arilación hasta el punto de volverla casi nula en algunos
casos, sino que también implicaba el hecho de tener que
realizarla muy lentamente.

Lo que explica por qué este método conocido no ha
podido ser aplicado con éxito nada más que a un número muy
30 restringido de arilaminas y de olefinas.



1970

378445

1 El nuevo procedimiento de la solicitante permite
eliminar los inconvenientes que acabamos de describir y por
ello constituye un progreso importante en el campo de la sín-
5 tesis que consiste en fijar cadenas hidrocarbonadas, diver-
samente sustituidas, a núcleos aromáticos.

Entre las ventajas unidas al nuevo procedimiento
objeto del presente invento, podemos citar principalmente
las siguientes:

10 1. Los rendimientos de esta reacción de arilación
de las olefinas son considerablemente mejorados;

2. la realización de esta reacción de arilación,
a la temperatura óptima, se hace en un tiempo considerable-
mente reducido;

15 3. las cantidades de haluro de cobre, preferiblemen-
te cuproso, que hay que utilizar como catalizador están con-
siderablemente reducidas en relación con las cantidades pre-
conizadas del método clásico;

4. esta reacción de arilación puede ser aplicada a
un número muy grande de arilaminas;

20 5. ahora es posible aplicar esta reacción de arila-
ción a las olefinas más diversas.

25 El nuevo procedimiento de la solicitante está carac-
terizado principalmente porque las arilaminas utilizadas son
diazotadas en presencia de un ácido alcanoico, con objeto de
obtener las sales de arildiazonio correspondientes en un me-
dio especialmente favorable para su reacción con las olefinas,
reacción que conduce a la saturación del enlace $>C = C<$
reactivo de la olefina por adición, por una parte, del grupo
arilo y, por otra parte, del átomo de halógeno.

30 Las mejoras y los resultados ventajosos aportados

378445

110



1 por el procedimiento del presente invento proceden del em-
pleo de un ácido alcanico como codisolvente, tanto durante
la diazotación de las arilaminas como durante la reacción
de lassales de arildiazonio correspondientes con las olefi-
5 nas, a su vez disueltas, por ejemplo en acetona, siendo con-
ducida esta última reacción en presencia de un haluro de co-
bre, preferiblemente cuproso, como catalizador.

10 Como ejemplos de ácidos alcanicos a utilizar en el
presente invento podemos citar los ácidos acético, fórmico,
propiónico, etc. La preferencia se da al ácido acético.

15 El nuevo procedimiento objeto del presente invento
se diferencia ventajosamente del método clásico en el hecho
de que las grandes cantidades de agua, es decir hielo, ha-
bitualmente utilizadas para diazotar las arilaminas, en par-
te sustituidas por el ácido alcanico, pueden ser reducidas
al mínimo de esta forma. Además, la presencia de ácido alca-
noico durante la reacción de arilación de las olefinas per-
mite operar en un medio orgánico especialmente favorable,
20 que tiene por consecuencia la obtención de compuestos arila-
dos con rendimientos considerablemente mejorados, reducién-
dose netamente la duración de la reacción. Este nuevo proce-
dimiento ha permitido sintetizar en condiciones económicas
favorables una gama muy amplia de compuestos arilados que,
25 hasta ahora, no habían sido descritos ni eran conocidos.

30 Otra ventaja del nuevo procedimiento de la solicitante
reside en el hecho de que el empleo de ácido alcanico,
junto con la utilización preferente de haluro cuproso, en
pequeña cantidad, permite efectuar la reacción de arilación
de las olefinas a través de haluros de arildiazonio a la vez
a una temperatura más baja y con una velocidad de reacción

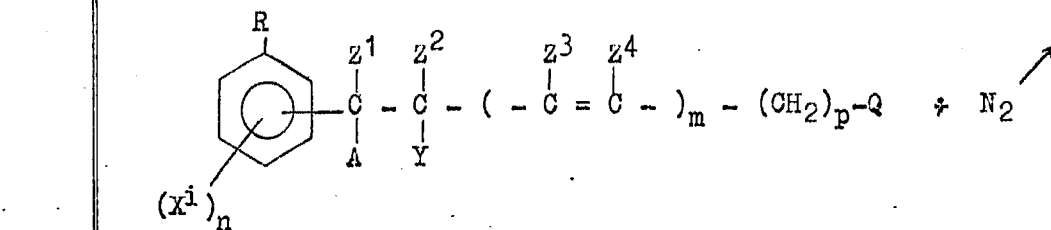
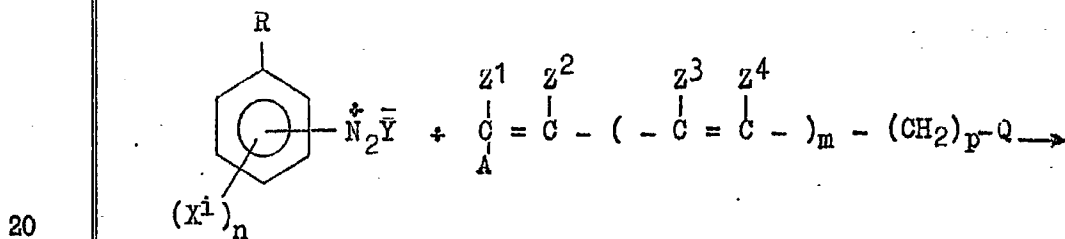


1 mayor que las observadas en la aplicación del método clásico conocido.

5 El procedimiento del presente invento ofrece, por lo tanto, la posibilidad de realizar la reacción de arilación de las olefinas a la temperatura óptima, cuya consecuencia es reducir fuertemente la formación de subproductos, principalmente los formados por reacción de Sandmeyer.

10 El nuevo procedimiento de la solicitante presenta además el interés particular de permitir ampliar el campo de aplicación de la actual reacción de arilación a un conjunto de arilaminas y de olefinas mucho más amplio que el accesible por el método clásico conocido.

15 Esta reacción mencionada de arilación de las olefinas puede ser representada, dentro del marco del presente invento, por el esquema siguiente:



donde

30 z¹, z², z³ y z⁴, iguales o diferentes, están seleccionados entre los átomos o grupos siguientes: hidrógeno, halógeno o radical alquilo inferior.

A representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo-



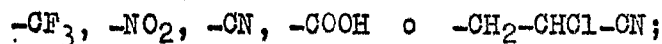
378445

1
5
10
15
20
25
30

lo inferior.

Q puede representar un átomo de hidrógeno, un halógeno o uno de los grupos siguientes: ciano, nitro, hidroxilo, metilo, trifluormetilo, epoxialquilo, alcoxi, alquenoxi, alquilsulfonilo, alquenilsulfonilo, alquilamino, alquenilamino, carboalcoxi, teniendo en cuenta que todas las cadenas alquílicas o alquénicas, ramificadas o no, pueden estar sustituidas o no mediante uno o varios átomos de halógeno o mediante una función hidroxilo o carboxílica; Q también puede representar uno de los grupos siguientes: arilo, ariloxi, o ariloxicarbonilo en los que el radical arilo puede contener o no uno o varios sustituyentes como halógeno, trifluormetilo, alquilo, alcoxilo, alqueniloxi, nitro o carboxilo; Q también puede representar un grupo acilo o aciloxi o un radical cicloalquilo o cicloalquénilo o un grupo heterocíclico como piridilo, piperidilo, pirrolidilo, morfolinilo, etc.

R puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, el radical trifluormetilo, un hidroxilo, un grupo alcoxilo o alquiltio inferior o dialquilamino o bien el radical fenilo, fenoxi o feniltio en el que el anillo fenílico puede estar o no sustituido con un halógeno como mínimo y, eventualmente, con uno de los radicales siguientes:



Xⁱ, iguales o diferentes, están seleccionados entre los átomos o grupos siguientes: hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, nitro, ciano o carboxilo; además R y

378445



1

5

10

15

20

25

30

uno de los radicales X^i pueden estar combinados representando en conjunto una misma cadena triatómica o tetraatómica, saturada o no, fijada por sus átomos de los extremos al anillo bencénico de la fórmula general dada anteriormente para constituir una molécula bicíclica del tipo naftalénico o benzo-heterocíclico;

Y representa un halógeno;

n es un número entero y puede tomar los valores 1, 2, 3 o 4;

m es un número entero y puede tomar los valores 0 o 1;

p es un número entero y puede tomar los valores 0, 1 o 2.

Como ejemplos no limitativos de derivados olefinicos que pueden experimentar la reacción de arilación de acuerdo con el nuevo procedimiento de la solicitante, podemos citar los siguientes:

etileno, cloruro de vinilo, 1,1-dicloroeteno, 1,1,2-tricloroeteno, alcohol alílico, cloruro de alilo, vinilacetoneitrilo, cloruro de crotilo, alcohol crotónico, aldehído crotónico, nitrilo crotónico, ácido crotónico y sus ésteres, acroleína, metacroleína, 4-metilpent-3-en-2-ona, metilvinilcetona, estireno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 4-vinilciclohex-1-eno, N-vinilpirrolid-2-ona, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, α -cloroacrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo, butadieno, isopreno, 2,3-diclorobutadieno, monóxido de butadieno, alcohol metilílico, cloruro de metalilo, 3-cloro-1-buteno, éter dialílico, aliloxipropanol, dialilamina, 2-metil-3-buten-2-ol, formiato de alilo,



378445

1 acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, divinil-
sulfona, succinato de dialilo, malonato de dialilo, aceta-
to de alilo, etc.

5 La reacción de arilación de las olefinas mediante
haluros de arildiazonio puede ser esquematizada de la for-
ma siguiente:

a. diazotación de una arilamina en medio halohídri-
co;

10 b. reacción de la sal de arildiazonio así obtenida
con la olefina, en presencia de un haluro de cobre como ca-
talizador y en un medio orgánico, por ejemplo acetónico.

15 De acuerdo con el presente invento, la reacción en
un medio catalizado de la sal de arildiazonio con la ole-
fina se realiza, prescindiendo de la acetona, en presen-
cia de un ácido alcanico, preferiblemente acético, como
co-disolvente.

20 Con objeto de garantizar la continuidad operatoria
al principio de las arilaminas, la diazotación de estas ami-
nas es efectuada en presencia del mismo co-disolvente, a
saber, el ácido alcanico citado más arriba.

25 El método operatorio propiamente dicho puede ser
ejecutado de diferentes maneras: añadiendo la solución al-
canica de sal de diazonio a la olefina, que a su vez está
en solución, por ejemplo en acetona e introduciendo a con-
tinuación el catalizador, preferiblemente un haluro cúpro-
so; o añadiendo simultáneamente la solución acetónica de
olefina y el catalizador a la solución alcanica de la sal
de diazonio; o finalmente incorporando al mismo tiempo la
solución de sal de diazonio y el catalizador a la solución
30 acetónica de olefina.



378445 10 A

1 La temperatura de esta reacción de arilación está seleccionada, según la naturaleza de la olefina, entre 0° y 40°C y preferiblemente entre 0° y 25°C.

5 Para poner en evidencia el efecto favorable del ácido alcanoico como co-disolvente en esta reacción de arilación, se han reunido a título de ejemplo en la Tabla I dada a continuación los resultados de diferentes preparaciones de α -cloro- β -(3-cloro-o-tolil)propionitrilo, realizadas en presencia o en ausencia de ácido alcanoico.

10 Aparte de la sal de cobre, la naturaleza y las cantidades de los reactivos son idénticos en los diferentes ensayos. La reacción del cloruro de 6-clorotoluen-2-diazonio con acrilonitrilo ha sido efectuada para cada ensayo a la misma temperatura, es decir a 22°C.

15 Los ensayos I a VI están caracterizados por la utilización de ácido alcanoico como co-disolvente. En el caso de los ensayos VII y VIII, el ácido alcanoico ha sido sustituido por un volumen igual de agua, mientras que en el ensayo IX, el ácido alcanoico ha sido sustituido por un volumen igual de una solución de acetato sódico. En este último caso, el pH final del medio de reacción es solamente 3,5.

20 El empleo de acetato sódico en estas reacciones de cianoalquilación ha sido recomendado por ciertos autores para disminuir la acidez del medio. Los resultados del ensayo IX subrayan que esta disminución de la acidez es desfavorable ya que conduce a una formación muy importante de residuo.

378445

10 ABR. 1970



TABLA I

A partir de un mol de arilamina y 1,5 moles de acrilonitrilo

Ensayo	Co-disolvente u otro	Catalizador de cianalquilación	Rendimiento (%)	Subproductos		
				A	B	C
I	Acido fórmico	10 g CuCl	150 g	18 g	5 g	7 g
II	Acido fórmico	25 g CuCl ₂ ·2H ₂ O	145 g	14 g	4 g	7 g
III	Acido acético	10 g CuCl	169,2 g	11,2 g	6 g	7 g
IV	Acido acético	25 g CuCl ₂ ·2H ₂ O	160,6 g	19,7 g	7 g	7,5 g
V	Acido propiónico	10 g CuCl	166 g	13 g	5 g	6 g
VI	Acido propiónico	25 g CuCl ₂ ·2H ₂ O	165 g	7 g	4 g	7 g
VII	Agua	10 g CuCl	65 g	22,5 g	37,2 g	20 g
VIII	Agua	25 g CuCl ₂ ·2H ₂ O	115 g	12 g	21,4 g	26 g
IX	Agua + acetato	25 g CuCl ₂ ·2H ₂ O	107,3 g	10 g	10 g	43 g

(x): α -cloro- β -(3-cloro-*o*-tolil)propionitrilo

A : monoclorotolueno y diclorotolueno

B : cresol clorado

C: residuo

La Tabla I ilustra bien el hecho de que el empleo de un ácido alcanóico como co-disolvente, según el procedimiento del presente invento, ejerce un efecto netamente favorable sobre la reacción de cianoalquilación. Los rendimientos de α -halo- β -arilpropionitrilos son aumentados considerablemente. Este aumento es debido principalmente a una disminución importante de las cantidades de productos secundarios formados durante la reacción (arilos clorados, derivados fenólicos y residuo resinoso).

378445



1 Otra ventaja del presente invento reside en que los
mejores rendimientos de α -halo- β -arilpropionitrilos se ob-
tienen cuando el empleo de ácido alcanoico como disolvente
va unido, en lo que se refiere a la reacción de cianoalqui-
5 lación propiamente dicha, a la utilización de cloruro cupro-
so, CuCl , como catalizador. También hay que observar que te-
niendo en cuenta los contenidos respectivos en cobre, las
cantidades de cloruro cuproso que hay que utilizar son menc-
res que las requeridas en el caso de la utilización de cloru-
10 ro cúprico, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; por mol de arilamina, 10 g (0,1 mo-
les) de CuCl son suficientes mientras que son necesarios 25 g
(0,15 moles) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

15 El tiempo de reacción es otro factor importante. El
empleo de ácido alcanoico según el invento reduce considera-
blemente la duración de la reacción de la sal de arildiazo-
nio con el acrilonitrilo (o con un derivado α -sustituído de
este último).

20 Esta constatación se pone en evidencia en la Tabla
II, en la que se comparan las duraciones de esta reacción
de cianoalquilación, en presencia y en ausencia de ácido
acético como co-disolvente, habiéndose utilizado en cada
caso los dos tipos de catalizadores citados anteriormente.

25

30

378445

10



TABLA II

<u>Co-disolvente</u>	<u>Sal de cobre</u>	<u>Tiempo de reacción</u>
Acido acético	CuCl	4 horas
Acido acético	CuCl ₂ .2H ₂ O	4,25 horas
Agua	CuCl	24 horas
Agua	CuCl ₂ .2H ₂ O	más de 10 horas

Una de las ventajas suplementarias del presente invento reside en el hecho de que este nuevo procedimiento permite obtener muy económicamente toda una gama de productos intermedios que interesan a diversos campos de actualidad en la industria química.

Todas las ventajas inherentes al nuevo procedimiento de la solicitante y descritas anteriormente se ponen de manifiesto tanto mejor cuanto que han podido ser confirmadas en la aplicación con éxito de este procedimiento a un conjunto amplio y variado tanto de olefinas como de arilaminas, lo que permite la síntesis de numerosas clases de derivados arilados, que, hasta la fecha, no eran accesibles por los métodos habituales de la química orgánica.

Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento sin limitarlos.

EJEMPLO 1

a) En un reactor de 2 litros, provisto de agitador, termómetro y una ampolla de bromo, se introducen 280 ml de ácido acético y 280 ml de ácido clorhídrico concentrado (9 N). Se añaden gota a gota 141,5 g (1 mol) de 6-cloro-*o*-toluidina, agitando enérgicamente. La mezcla de reacción se enfría a 0°C. A continuación se introducen gota a gota y durante 15 minutos, 150 ml de solución acuosa que contiene 75 g de nitrito sódico, manteniendo la temperatura entre 0° y 4°C

378465

10



1 y agitando enérgicamente. El extremo de la ampolla de bromo debe sumergirse en el líquido. Se deja reaccionar durante algunos minutos y después se filtra la solución de sal de diazonio sobre un filtro de vidrio fritado.

5 b) En un reactor de 2 litros, provisto de agitador, refrigerante y dos ampollas de bromo, se introducen 120 ml de acetona y 90 g de acrilonitrilo (1,5 moles). En el espacio de 10 a 15 minutos, se añaden al mismo tiempo la solución de sal de diazonio y una solución en ácido clorhídrico de 10 g de cloruro cuproso recién preparado. Se agita lentamente el medio de reacción, manteniendo la temperatura a 22°C. Cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, lo que indica el final de la reacción, se separan las dos capas que se han formado. La capa acuosa se extrae dos veces con 50 ml de CCl₄ que se añade a la capa orgánica. Para eliminar el clorocresol formado, la capa orgánica se lava varias veces con una solución de NaOH 2 N. Después de lavar con agua y secar sobre CaCl₂, se destila a vacío. La fracción de cabezas está constituida por monoclorotoluenos y diclorotoluenos. El α -cloro- β -(3-cloro-*o*-tolil)propionitrilo destila entre 115° y 125°C bajo 0,1 mm. Es un líquido ligeramente amarillento, de densidad 1,2541 a 25°C. El análisis indica un porcentaje de cloro igual al 32,98 % (porcentaje teórico: 33,17 %). Se obtienen 169,2 g de este producto, es decir el 79 % del rendimiento teórico. El matraz de destilación contiene todavía 7 g de residuo no destilable.

EJEMPLO 2

30 En un reactor de 2 litros, se añaden lentamente con agitación 138 g (1 mol) de *m*-nitroanilina a una mezcla de 300 ml de HCl concentrado, 150 ml de agua y 150 ml de ácido

378445

10



1 acético. Se calienta hasta disolución del clorhidrato de
amina y después se enfría hasta 0°C agitando enérgicamente.
Manteniendo la temperatura entre 0° y 3°C, se añaden 70 g
de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua. La solución de cloru-
5 ro de m-nitrobenzodiazonio se agrega al mismo tiempo que
una solución acuosa de 25 g de CuCl₂·2H₂O a una solución
de 87 g de α-cloroacrilonitrilo en 150 ml de acetona. La
temperatura se mantiene a 30°C. Transcurridas unas 6 horas,
cesa el desprendimiento de nitrógeno. El α,α-cloro-β-(3-ni-
10 trofenil)propionitrilo se extrae con benceno, se lava con
sosa (NaOH 2 N) y después con agua. Después de secar y eli-
minar el disolvente, el producto se destila bajo presión re-
ducida. Se obtienen 215 g de α,α-dicloro-β-(3-nitrofenil)-
propionitrilo (rendimiento, 88 %), aceite ligeramente rosa-
15 do que destila 140°C bajo 0,1 mm.

Análisis: % Cl calculado: 28,97
encontrado: 29,00.

EJEMPLO 3

20 Se agregan 162 g de 3,4-dicloroanilina a una mezcla
de 280 ml de HCl concentrado y 280 ml de ácido fórmico. Se
calienta hasta disolución del clorhidrato de amina. Después
de enfriar a 0°C, se incorporan lentamente 75 g de NaNO₂,
disueltos en 150 ml de agua, manteniendo la temperatura en-
25 tre 0° y 3°C. Se filtra la solución de sal de diazonio y
después se agrega, al mismo tiempo que una solución acuosa
de CuCl₂·2H₂O, a una mezcla de 120 ml de acetona y 100 g
de metacrilonitrilo. La temperatura se mantiene a 22°C.
Cuando la reacción ha terminado, se separan las dos capas
formadas y después la capa acuosa se extrae con 50 ml de
30 CCl₄; el extracto en CCl₄ se agrega a la capa orgánica. Des



378445

1 pués de lavar con sosa diluida y a continuación con agua,
la solución se seca sobre CaCl_2 . Se elimina el disolvente
y el producto se destila bajo un vacío de 0,1 mm (p.e.0,1'
135-140°C). Se obtienen 178 g (rendimiento, 71,6 %) de α -clo
5 ro- α -metil- β -(3,4-diclorofenil)propionitrilo en forma de
un aceite que se solidifica lentamente.

Análisis: % Cl calculado: 42,85
encontrado: 42,38.

EJEMPLO 4

10 En un reactor de 3 litros, provisto de agitador,
termómetro y una ampolla de bromo, se introducen lentamente
y con agitación 196,4 g de 2,4,6-tricloroanilina en una mez
cla de 660 ml de HCl concentrado (9 N), 200 ml de agua y
660 ml de ácido acético. Se calienta hasta disolución del
clorhidrato de amina y después se enfría a 0°C agitando enér
15 gicamente.

A continuación se introducen, gota a gota y duran-
te un periodo de 15 minutos, 150 ml de solución acuosa que
contiene 75 g de nitrito sódico, manteniendo la temperatura
entre 0° y 4°C y agitando enérgicamente. Se deja reaccionar
20 durante unos minutos y después se filtra la solución de sal
de diazonio sobre filtro de vidrio fritado.

25 En un reactor de 3 litros, provisto de agitador,
refrigerante y 2 ampollas de bromo, se introducen 120 ml de
acetona y 120 g de α -cloroacrilato de metilo. A lo largo de
10 minutos, se añaden al mismo tiempo la solución de la sal
de diazonio y una solución en ácido clorhídrico de 10 g de
cloruro cuproso. Se agita lentamente el medio de reacción,
manteniendo la temperatura entre 12° y 15°C. Cuando cesa
30 el desprendimiento de nitrógeno, lo que indica el final de

378445

10



1 la reacción, se separan las dos capas que se han formado.
La capa acuosa se extrae dos veces con 50 ml de éter que
se agregan a la capa orgánica. Para eliminar el clorofenol
5 formado, la capa orgánica se lava varias veces con una so-
lución de NaOH (2 N). Después de lavar con agua, secar so-
bre CaCl₂ y evaporar el disolvente, el producto se destila
bajo un vacío de 0,8 mm (p.e._{0,8} 130-135°C). Se obtienen
235 g (rendimiento, 70 %) de α,α-dicloro-β-(2,4,6-tricloro-
fenil)propionato de metilo en forma de un aceite que se
10 solidifica lentamente (p.f. 56-57°C).

Análisis: % Cl encontrado: 51,5

% Cl calculado: 52,74

EJEMPLO 5

15 De la misma forma se prepara β-cloro-γ-(3-clorofe-
nil)butironitrilo. Se diazotan 127,4 g de 3-cloroanilina
en una mezcla de 280 ml de HCl concentrado (9 N) y 280 ml
de ácido acético; esta diazotación se efectúa mediante la
adición de 75 g de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua.

20 Después de filtrar, se añade la solución de cloruro
de 3-clorobenzodiazonio al mismo tiempo que una solución
acuosa de 25 g de CuCl₂·2H₂O a una mezcla de 115 g de vi-
nilacetonitrilo y 120 ml de acetona. Se agita lentamente
manteniendo la temperatura a 20°C.

25 Cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, se
aisla el β-cloro-γ-(3-clorofenil)butironitrilo de forma si-
milar a la descrita en el Ejemplo 1.

Se obtienen 145 g de un aceite amarillento que des-
tila entre 120 y 130°C bajo un vacío de 0,8 mm. Rendimiento:
68 %.

30 Análisis: % Cl encontrado: 34

-17-
378445

10 ABR



1 Análisis: % Cl calculado: 33,13.

EJEMPLO 6

Preparación de $\beta,\beta,2,6$ -tetracloroetilbenceno

5 En un reactor de 2 litros se añaden lentamente y con agitación 162 g (1 mol) de 2,6-dicloroanilina a una mezcla de 280 ml de HCl concentrado y 280 ml de ácido acético.

Se calienta hasta disolución del clorhidrato de amina y después se enfría a 0°C agitando energicamente.

10 Mientras se mantiene la temperatura entre 0 y 3°C, se agregan 70 g de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua.

15 La solución de cloruro de 2,6-diclorobenzodiazonio así obtenida se agrega, al mismo tiempo que una solución de 5 g de CuCl en 50 ml de HCl, a una mezcla de cloruro de vinilo y 500 ml de acetona. Durante la adición de la sal de diazonio, la temperatura se mantiene entre 0° y 5°C, a continuación se mantiene a 10°C mientras se hace borbotear cloruro de vinilo durante 1 hora.

Después de 3 horas de reacción, cesa el desprendimiento de nitrógeno.

20 El $\beta,\beta,2,6$ -tetracloroetilbenceno formado se extrae con éter, se lava varias veces con una solución diluida de NaOH y después con agua. El disolvente se elimina y el producto se destila bajo un vacío de 0,01 mm (p.e. 0,01, 106-107°C). Se obtienen 175 g (rendimiento, 72 %) de $\beta,\beta,2,6$ -tetracloroetilbenceno, en forma de aceite.

25 Análisis: % Cl encontrado: 57,6

x % Cl calculado : 58,19.

EJEMPLO 7

30 El 2-cloro-3-(5-cloro-o-tolil)propanol puede ser preparado de la misma forma.

378445

10. APR 1973



1 Se diazotan 141 g de 4-cloro-o-toluidina en una mezcla de 280 ml de HCl concentrado (9 N) y 280 ml de ácido acético. Esta diazotación se efectúa mediante la adición de 75 g de NaNO_2 disueltos en 150 ml de agua.

5 Después de haberla filtrado, la solución de 4-clorotoluen-2-diazonio se agrega, al mismo tiempo que una solución de 5 g de CuCl en 50 ml de HCl, a una mezcla de 90 g de alcohol alílico y 120 ml de acetona. Se agita lentamente manteniendo la temperatura a 30-32°C.

10 Cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, se aísla el 2-cloro-3-(5-cloro-o-tolil)propanol de forma similar a la descrita en el Ejemplo anterior. Se obtienen 104 g de un aceite amarillento que destila entre 130° y 133°C bajo un vacío de 0,01 mm. Rendimiento: 48 %.

15 Análisis: % Cl encontrado: 30,7
% Cl calculado : 31,5

EJEMPLO 8

Preparación de α -cloro- β -(2-cloro-5-trifluorometilfenil)propionaldehido

20 Se agregan 195,5 g (1 mol) de 2-cloro-5-trifluorometilanilina a una mezcla de 280 ml de HCl concentrado y 280 ml de ácido acético. Después de enfriar a 0°C, se incorporan lentamente 75 g de NaNO_2 disueltos en 150 ml de agua; la temperatura se mantiene entre 0° y 3°C. A continuación se introduce, siempre a la misma temperatura, una mezcla de 5 g de CaO y 60 g de acroleína, disueltos en 250 ml de acetona. Finalmente se añade una solución de 1 g de CuCl en 20 ml de HCl concentrado; la temperatura se mantiene entre 5° y 10°C.

25 Después de 1 hora de reacción cesa el desprendimiento de nitrógeno.
30



378665

10

1 El α -cloro- β -(2-cloro-5-trifluormetil-fenil)propionaldehído se extrae con éter y se lava con agua. Después de secado y eliminación del disolvente, el producto se destila a presión reducida. Se obtienen 135 g (rendimiento, 50 %) de un aceite ligeramente amarillento que destila entre 98° y 100°C bajo 0,5 mm.

5 Análisis: % Cl encontrado: 25,2

% Cl calculado : 26,05

EJEMPLO 9

10 Preparación de 1-(2,3,4-triclorofenil)-2-clorobutan-3-ona

Se agregan 196,5 g de 2,3,4-tricloroanilina a una mezcla de 500 ml de HCl concentrado y 500 ml de ácido acético. Se calienta hasta disolución del clorhidrato de la amina.

15 Después de enfriar a 0°C, se añaden lentamente 75 g de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua; la temperatura se mantiene entre 0° y 3°C.

20 La solución de sal de diazonio se filtra y después se incorpora, al mismo tiempo que una solución de 0,5 g de CuCl en 30 ml de HCl, a una mezcla de 180 ml de acetona + 105 g de metil-vinil-cetona y 3 g de CaO.

25 Transcurridos alrededor de 30 minutos de reacción a 30°C, cesa el desprendimiento de nitrógeno. La 1-(2,3,4-triclorofenil)-2-clorobutan-3-ona formada se extrae con éter y se lava varias veces con una dilución de NaOH y después con agua.

Después de secar sobre CaCl₂, se elimina el disolvente y el producto se destila a vacío (p.e. 0,05 , 155-157°C).

30 Se obtienen 138 g (rendimiento, 48 %) de 1-(2,3,4-triclorofenil)-2-clorobutan-3-ona en forma de un aceite que



378445

1 se solidifica lentamente (p.f. 62-63°C).

Análisis: % Cl encontrado: 48,95

% Cl calculado : 47,35

EJEMPLO 10

5 Preparación de 1-cloro-3-metil-4-(6-cloro-o-tolil)but-2-eno

10 En un reactor de 3 litros, provisto de agitador, termómetro y una ampolla de bromo, se introducen lentamente y con agitación, 141,5 g de 3-cloro-o-toluidina en una mezcla de 280 ml de ácido acético y 280 ml de HCl concentrado.

15 Se añaden gota a gota y en el transcurso de 15 minutos, 150 ml de una solución acuosa que contiene 74 g de nitrito sódico; la temperatura se mantiene entre 0° y 5°C. Después de la adición de los reactivos, se deja reaccionar durante algunos minutos.

20 A la solución de sal de diazonio obtenida se añade, en el transcurso de 45 minutos, una mezcla de 240 ml de acetona y 150 g de isopreno; la temperatura se mantiene a 0°C. Al mismo tiempo que la adición de isopreno y acetona, se incorpora a la solución de diazoico 8 g de CuCl disueltos en 80 ml de HCl concentrado.

El medio de reacción se mantiene a 0°C durante 3 horas y después a 15-20°C durante 4 horas.

25 Cuando cesa por completo el desprendimiento de nitrógeno, lo que indica el final de la reacción, se separan las dos capas formadas. La capa acuosa se extrae dos veces con 100 ml de éter y el extracto etéreo se agrega a la capa orgánica.

30 Para eliminar el clorocresol formado durante la reacción, la capa orgánica se lava varias veces con una solución

378445

11 04 1952



1 de NaOH (2 N). A continuación se lava con agua y se seca
sobre CaCl₂; el disolvente se evapora y el residuo se desti-
la bajo presión reducida. Se obtienen 160 g de 1-cloro-3-me-
5 til-4-(6-cloro-o-tolil)but-2-eno en forma de un aceite que
destila entre 112° y 114°C bajo un vacío de 0,1 mm de mer-
curio. Rendimiento: 72 %.

Análisis: % Cl encontrado: 29,98

% Cl calculado : 31,00

EJEMPLO 11

10 Preparación de 1,2,3-tricloro-4-(2,4,5-triclorofenil)but-2-
eno

15 Se agregan 196,5 g de 2,4,5-tricloroanilina a una
mezcla de 500 ml de HCl concentrado y 500 ml de ácido acéti-
co. Se calienta hasta disolver el clorhidrato de amina for-
mado.

Después de enfriar a 0°C, se introducen lentamente
75 g de nitrito sódico disueltos en 150 ml de agua; la tem-
peratura se mantiene entre 0° y 3°C.

20 Después de filtrar la solución de sal de diazonio,
se la incorpora a una mezcla de 240 ml de acetona + 120 ml
de 2,3-diclorobutadieno + 1 g de hidroquinona.

A continuación, en el transcurso de 3 a 4 horas y
a la temperatura de 10-12°C, se añade una solución de 7,5 g
de CuCl disueltos en 70 ml de HCl concentrado.

25 Cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, el 1,2,
3-tricloro-4-(2,4,5-triclorofenil)but-2-eno se extrae con
éter; el extracto etéreo se lava varias veces con una solu-
ción diluída de NaOH y después con agua.

30 Después de secar sobre CaCl₂ y eliminar el disolven-
te, se destila bajo presión reducida.

378445



1 Se obtienen 221 g de un aceite amarillento que des-
tila entre 152° y 156°C bajo 0,2 mm de mercurio. Rendimien-
to: 65 %.

5 Análisis: % Cl encontrado: 62,3

% Cl calculado : 62,83

EJEMPLO 12

Preparación de 1-(2,6-diclorofenil)-4-clorobut-2-eno

10 Se diazotan 162 g de 2,6-dicloroanilina en una mez-
cla de 300 ml de HCl concentrado (9 N) y 300 ml de ácido
acético; esta diazotación se efectúa mediante adición de
75 g de NaNO₂ disueltos en 180 ml de agua.

15 Esta solución diazoica se agrega, en el transcurso
de 30 minutos y a 0°C, al mismo tiempo que una solución de
6 g de CuCl en 50 ml de HCl concentrado, a una mezcla de
150 ml de butadieno y 1,2 litros de acetona.

20 Después de la adición de los reactivos, se mantie-
ne el medio de reacción durante 2 horas a 0°C y después se
deja reaccionar durante 10 horas a 10-12°C. El 1-(2,6-diclo-
rofenil)-4-clorobut-2-eno formado se extrae con éter y se
lava varias veces con una solución diluida de NaOH y des-
pués con agua.

Después de evaporar el disolvente, se destila a pre-
sión reducida en presencia de trazas de hidroquinona.

25 Se obtienen 203 g de un aceite que destila entre
116° y 118°C bajo un vacío de 0,5 ml de mercurio. Rendimien-
to: 87 %.

Análisis: % Cl encontrado: 44,50

% Cl calculado : 45,22

378⁻²³445



1970

EJEMPLO 13

Preparación de 3,5,6,β,β,β-hexacloro-2-metil-etilbenceno

Se diazotan 210 g (1 mol) de 3,4,6,-tricloro-*o*-toluidina en una mezcla de 450 ml de ácido acético, 350 ml de HCl (9 N) y 100 ml de agua. Esta diazotación se efectúa mediante la adición de 75 g de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua.

Después de haberla filtrado, la solución de 3,4,6-triclorotoluen-2-diazonio se agrega a una mezcla de 150 ml de cloruro de vinilideno y 300 ml de acetona.

Agitando lentamente y manteniendo la temperatura a 10-12°C, se introduce una solución de 6 g de CuCl en 70 ml de HCl concentrado, realizando la adición en el transcurso de 3 a 4 horas. Cuando cesa el desprendimiento de nitrógeno, se aísla el 3,5,6,β,β,β-hexacloro-2-metil-etilbenceno por extracción con éter. El extracto etéreo se trata como en el ejemplo anterior; se obtienen 210 g de un aceite que destila entre 122 y 125°C bajo un vacío de 0,05 mm de mercurio. Rendimiento: 63 %.

Análisis: % Cl encontrado: 65,4

% Cl calculado : 66,35

EJEMPLO 14

Preparación de acetato de 2-cloro-3-(2,5-diclorofenil)propilo

Se diazotan 162 g de 2,5-dicloroanilina en una mezcla de 300 ml de HCl concentrado (9 N) y 300 ml de ácido acético. Esta diazotación se efectúa mediante la adición de 74 g de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua; la temperatura se mantiene a 0°C.

La solución de 2,5-diclorobenzodiazonio se filtra y

378445



1970

1 después se agrega a una mezcla de 140 g de acetato de alilo y 210 ml de acetona. Después se introducen en la solución, a 17-20°C y durante 4 horas, 8 g de CuCl en 80 ml de HCl concentrado.

5 Se deja reaccionar hasta que cesa el desprendimiento de nitrógeno (alrededor de 4 horas).

10 El acetato de 2-cloro-3-(2,5-diclorofenil)propilo se aísla de forma similar a las descritas en los ejemplos anteriores. Se obtienen 168 g de un aceite que destila entre 136 y 138°C bajo un vacío de 0,1 mm de mercurio. Rendimiento: 55 %.

Análisis : % Cl encontrado: 36,9

% Cl calculado : 37,8

EJEMPLO 15

15 Preparación de α -cloro- α -metil- β -(2,3-diclorofenil)propionaldehído

20 El clorhidrato de 2,3-dicloroanilina se prepara agregando lentamente y con intensa agitación 162 g de dicloroanilina a una mezcla de 280 ml de ácido acético y 280 ml de HCl concentrado (9 N). La diazotación se efectúa mediante la adición de 75 g de NaNO₂ disueltos en 150 ml de agua; la temperatura se mantiene entre 0° y 5°C. En la solución filtrada de sal de diazonio se introducen simultáneamente y en 25 el transcurso de 30 minutos una mezcla de 5 g de CaO y 60 ml de metacroleína (disueltos en 120 ml de acetona) y una solución de 6 g de CuCl disueltos en 60 ml de HCl. La temperatura se mantiene entre 0° y 3°C.

30 Después de la adición de los reactivos, se deja reaccionar durante 2 horas a 0-5°C y después durante 10 horas a 10-12°C.

378445



1 Se aísla el α -cloro- α -metil- β -(2,3-diclorofenil)propionaldehído de forma similar a la descrita en los ejemplos anteriores. Se obtienen 206 g de un aceite que destila entre 118° y 120°C bajo un vacío de 0,01 mm de mercurio. Rendimiento: 80 %.

 Análisis: % Cl encontrado: 41,68

 % Cl calculado : 42,74

EJEMPLO 16

Preparación de α -cloro- β -(3-cloro-o-tolil)propionato de 2,3-epoxipropilo

 En un reactor de 3 litros, se agregan lentamente y con agitación 141,5 g de 6-cloro-o-toluidina a una mezcla de 280 ml de HCl concentrado y 280 ml de ácido acético.

 La solución de clorhidrato así formada se enfría a 0°; a la misma se añaden gota a gota, en el transcurso de 15 minutos, 150 ml de solución acuosa, que contiene 74 g de NaNO₂; la temperatura se mantiene entre 0 y 3°C agitando enérgicamente.

 Después de filtrar, la solución de cloruro de 6-clorotoluen-2-diazonio se añade a una mezcla de 170 ml de acrilato de glicídilo y 240 ml de acetona; a continuación se incorpora, en el transcurso de 2 horas y a 25°C, una solución de 6 g de CuCl en 60 ml de HCl. Después de 2 horas de reacción a esta misma temperatura, cesa totalmente el desprendimiento de nitrógeno.

 El α -cloro- β -(3-cloro-o-tolil)propionato de 2,3-epoxipropilo se extrae con éter; el extracto etéreo se lava con agua. Después de secar sobre CaCl₂ y eliminar el disolvente, el residuo se destila a presión reducida.

 Se obtienen 200 g de un aceite que destila entre

378445



ABR. 1970

1 195° y 200°C bajo 0,1 mm de mercurio. Rendimiento: 70 %.

Análisis: % Cl encontrado: 28

% Cl calculado : 27

EJEMPLOS 17 a 139

5 17. α -bromo- β -(3-cloro-o-tolil)propionitrilo

(p.e._{0,02}: 130-140°); rendimiento: 56,2 %

% halógeno encontrado: 45,9

% halógeno calculado : 44,68

10 18. α -cloro- β -(2,6-dicloro-4-nitrofenil)propionitrilo

(p.f. 90-92°); rendimiento: 32, %

% Cl encontrado: 38,8

% Cl calculado: 38,1

15 19. α -cloro- β -[4-(2,4-diclorofenoxi)fenil]propionitrilo

Producto oleoso; rendimiento: 53 %

15 % Cl encontrado: 32,18

% Cl calculado : 32,62

20 20. α -cloro- β -(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propionitrilo

(p.f. 75°); rendimiento: 55 %

% Cl encontrado: 42,2

20 % Cl calculado : 42,51

25 21. α -cloro- β -(2-yodofenil)propionitrilo

(p.e._{0,1}: 106-115°); rendimiento: 47,2 %

% N encontrado: 4,6

% N calculado : 4,8

25 22. α -cloro- β -(4-yodofenil)propionitrilo

(p.e._{0,01}: 130-135°); rendimiento: 70 %

% N encontrado: 4,3

% N calculado : 4,8

30 23. α,α -dicloro- β -(4-yodofenil)propionitrilo

30 (p.f. 50-51°) (p.e._{0,01}: 140-142°); rendimiento: 60 %

378445



ABR. 1970

- 1 % N encontrado: 4,29
 % N calculado: 4,15
24. α -cloro- β -(2-fluorfenil)propionitrilo
(p.f. 44-45°) (p.e._{0,1}: 95-100°); rendimiento: 82,7 %
5 % Cl encontrado: 20,3
 % Cl calculado : 19,34
25. α, α -dicloro- β -(2-fluorfenil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 74-80°); rendimiento: 79,2 %
10 % Cl encontrado: 31,4
 % Cl calculado : 32,8
26. α -cloro- α -metil- β -(2-fluorfenil)propionitrilo
(p.e.₁: 76-78°); rendimiento: 76,4 %
 % Cl encontrado: 18,5
 % Cl calculado : 18,15
- 15 27. α, α -dicloro- β -(4-fluorfenil)propionitrilo
(p.e._{0,1}: 80-85°); rendimiento: 77,9 %
 % Cl encontrado: 32,2
 % Cl calculado : 32,84
- 20 28. α -cloro- α -metil- β -(4-fluorfenil)propionitrilo
(p.e._{0,5}: 82-86°); rendimiento: 81 %
 % Cl encontrado: 19,7
 % Cl calculado : 18,15
- 25 29. α -cloro- β -(4-fluorfenil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 90-92°); rendimiento: 72 %
 % Cl encontrado: 19,2
 % Cl calculado : 19,34
- 30 30. α -cloro- β -(3-trifluormetil-fenil)propionitrilo
(p.e._{0,1}: 86-92°); rendimiento: 70,4 %
 % Cl encontrado: 14,9
 % Cl calculado : 15,2

378/115



ABR. 1970

- 1 31. α -cloro- β -(2-cloro-5-trifluormetil-fenil)propionitrilo
(p.e._{0,8}: 110-112°); rendimiento: 64 %
% Cl encontrado: 25,9
% Cl calculado : 26,5
- 5 32. α, α -dicloro- β -(2-cloro-5-trifluormetil-fenil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 92-94°); rendimiento: 60 %
% Cl encontrado: 34,04
% Cl calculado : 35,2
- 10 33. α -cloro- β -(2-metoxi-4-clorofenil)propionitrilo
(p.e._{0,3}: 136-140°); rendimiento: 58 %
% Cl encontrado: 31,1
% Cl calculado : 30,87
- 15 34. α, α -dicloro- β -(2-metoxi-4-clorofenil)propionitrilo
(p.f. 30°) (p.e._{0,01}: 128-130°); rendimiento: 62 %
% Cl encontrado: 39,5
% Cl calculado : 40,2
- 20 35. α -cloro- α -metil- β -(2-metoxi-4-clorofenil)propionitrilo
(p.f. 59-60°) (p.e._{0,01}: 128-130°); rendimiento: 59 %
% Cl encontrado: 29,8
% Cl calculado : 29,09
- 25 36. α -cloro- β -(2,3,4,5-tetraclorofenil)propionitrilo
(p.f. 46-47°); rendimiento: 53 %
% Cl encontrado: 58,78
% Cl calculado : 58,48
- 30 37. α -cloro- β -(3-flúor-p-tolil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 110-120°); rendimiento: 71 %
% N encontrado: 7,25
% N calculado : 7,1
38. α -cloro- β -(2-yodo-4-clorofenil)propionitrilo

378445



ABR. 1970

- 1 (p.f. $0,01$: $145-155^{\circ}$) (p.f. $36-37^{\circ}$); rendimiento: 65 %
% N encontrado: 3,43
% N calculado : 3,45
- 5 39. α -cloro- β -(2,6-diclorofenil)propionitrilo
(p.f. 47°); rendimiento: 67 %
% Cl encontrado: 42,65
% Cl calculado : 45,4
- 10 40. α -cloro- β -(2,4,6-triclorofenil)propionitrilo
(p.f. $40-42^{\circ}$); rendimiento: 62 %
% Cl encontrado: 52,8
% Cl calculado : 52,78
- 15 41. α -cloro- β -(2,4,5-triclorofenil)propionitrilo
(p.f. $52-54^{\circ}$); rendimiento: 65 %
% Cl encontrado: 53,7
% Cl calculado : 52,78
- 20 42. α -cloro- β -(2-cloro-4-nitrofenil)propionitrilo
(producto oleoso); rendimiento: 59 %
% Cl encontrado: 28,2
% Cl calculado : 27,72
- 25 43. α -cloro- β -(5,8-dicloro-1-naftil)propionitrilo
(p.f. $27-30^{\circ}$); rendimiento: 48 %
% Cl encontrado: 36,7
% Cl calculado : 37,41
- 30 44. α -cloro- β -(3-carboxi-4-clorofenil)propionitrilo
(p.f. 159°); rendimiento: 56 %
% N encontrado: 5,8
% N calculado : 5,79
45. α, α' -dicloro- β, β' -(3,3'-dicloro-4,4'-bifenilen)dipropio
nitrilo
(p.f. 106°); rendimiento: 50 %

370445



ABR. 1970

- 1 % N encontrado: 7,06 % Cl encontrado: 33,5
 % N calculado : 7,03 % Cl calculado : 35,4
46. α -cloro- β -(4-p-clorofenoxi-fenil)propionitrilo
(producto oleoso); rendimiento: 70 %
- 5 % Cl encontrado: 24,4
 % Cl calculado : 24,31
47. α -cloro- β -[4-(2,4,5-triclorofeniltio)fenil]propionitrilo
(producto viscoso); rendimiento: 45 %
- % S encontrado: 8,6
- 10 % S calculado : 8,48
48. α,α -dicloro- β -(2,6-diclorofenil)propionitrilo
(p.f. 65°); rendimiento: 68 %
- % Cl encontrado: 52,3
 % Cl calculado : 52,8
- 15 49. α -cloro- α -metil- β -(3-cloro-o-tolil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 120-130°); rendimiento: 72 %
- % Cl encontrado: 31
 % Cl calculado : 31,14
- 20 50. α -cloro- β -(1-naftil)propionitrilo
(p.e._{0,1}: 160-165°); rendimiento: 50 %
- % Cl encontrado: 15,62
 % Cl calculado : 16,47
51. α,α -dicloro- β -(1-naftil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 120-130°) (p.f. 37°); rendimiento: 41 %
- 25 52. α -cloro- β -(2-trifluormetilfenil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 78-80°); rendimiento: 82 %
53. α,α -dicloro- β -(2-trifluormetilfenil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 80-82°); rendimiento: 80 %
- 30 54. α -cloro- β -(4-dimetilaminofenil)propionitrilo
(p.e._{0,01}: 130-135°); rendimiento: 89 %

378645



ABR. 1970

- 1 55. α -cloro- α -metil- β -(2,6-dicloro-4-nitrofenil)propioni-
trilo
(p.f. 60-61°); rendimiento: 35 %
- 5 56. α, α -dicloro- β -(2,6-dicloro-4-nitrofenil)propionitrilo
(p.f. 95-97°); rendimiento: 37 %
57. α -cloro- β -(2,4,6-triclorofenil)propionato de metilo
(p.e._{0,7}: 125-130°); rendimiento: 75 %
% Cl encontrado: 47,02
% Cl calculado : 47,02
- 10 58. α -cloro- β -(2,6-cloro-4-nitrofenil)propionato de metilo
(p.e._{0,2}: 132-135°); rendimiento: 50 %
% Cl encontrado: 34,15
% Cl calculado : 34,08
- 15 59. α -cloro- α -metil- β -(2,4,5-triclorofenil)propionato de
metilo
(p.e._{0,1}: 118-120°); rendimiento: 70 %
% Cl encontrado: 44,8
% Cl calculado : 44,93
- 20 60. α -cloro- α -metil- β -(4-cianofenil)propionato de metilo
(p.e._{0,1}: 145-147°); (p.f. 58-60°); rendimiento: 82 %
% Cl encontrado: 14,98
% Cl calculado : 14,8
- 25 61. α -cloro- α -metil- β -(4-metiltio-fenil)propionato de metilo
(p.e._{0,1}: 118-120°); rendimiento: 82 %
% Cl encontrado: 12,38
% Cl calculado : 12,43
- 30 62. α -cloro- α -metil- β -(4-cloro-*o*-tolil)propionato de metilo
(p.e._{0,01}: 105-108°); rendimiento: 70 %
% Cl encontrado: 26,7
% Cl calculado : 27,2



378445

ABR. 1970

- 1 63. α, α -dicloro- β -(4-clorofenil)propionato de metilo
(p.e.₁: 118-120°); rendimiento: 75 %
% Cl encontrado: 39,2
% Cl calculado : 39,81
- 5 64. α, α -dicloro- β -(3-cloro-o-tolil)propionato de metilo
(p.e.₂: 130-133°); rendimiento: 70 %
% Cl encontrado: 37,60
% Cl calculado : 37,83
- 10 65. 2,2-dicloro-1-(2-fluorfenil)etano
(p.e._{0,01}: 68-70°); rendimiento: 60 %
% Cl encontrado: 35,6
% Cl calculado : 36,78
- 15 66. 2,2,2-tricloro-1-(2,4-diclorofenil)etano
(p.e._{0,7}: 140-145°); (p.f. 66°); rendimiento: 65 %
% Cl encontrado: 62,4
% Cl calculado : 63,7
- 20 67. β -cloro- γ -(3-clorofenil)butironitrilo
(p.e._{0,8}: 120-130°); rendimiento: 68 %
% Cl encontrado: 34
% Cl calculado : 33,13
- 25 68. β -cloro- γ -(3,4-diclorofenil)butironitrilo
(p.e._{0,6}: 145-150°) (p.f. 59°); rendimiento: 55 %
% Cl encontrado: 44
% Cl calculado : 42,85
- 30 69. β -cloro- γ -(3-cloro-o-tolil)butironitrilo
(p.e.₁: 130-135°); rendimiento: 65 %
% Cl encontrado: 31,8
% Cl calculado : 31,14
70. 1,2-dicloro-3-(2,4,6-triclorofenil)propano
(p.e._{0,4}: 128-132°) (p.f. 45-46°); rendimiento: 55 %



- 1 % Cl encontrado: 60,6
 % Cl calculado : 60,68
- 5 71. 1,2-dicloro-3-(2,4,5-triclorofenil)propano
 (p.e._{0,4}: 135-140°) (p.f. 42-44°); rendimiento: 60 %
 % Cl encontrado: 60,60
 % Cl calculado : 60,68
- 10 72. 2-cloro-3-(4-clorofenil)propanol
 (p.e._{0,1}: 125-130°); rendimiento: 60 %
 % Cl encontrado: 34,17
 % Cl calculado : 34,63
73. 2-cloro-3-(3-cloro-o-tolil)propanol
 (p.e.₁: 120-123°); rendimiento: 55 %
 % Cl encontrado: 32,05
 % Cl calculado : 32,42
- 15 74. 2,3-dicloro-4-(2-fluorfenil)-n-butano
 (p.e.₃: 114-116°); rendimiento: 40 %
 % Cl encontrado: 31,3
 % Cl calculado : 32,12
- 20 75. 1,2-dicloro-3-(4-clorofenil)-n-butano
 (p.e._{0,1}: 100-114°); rendimiento: 20 %
 % Cl encontrado: 44,10
 % Cl calculado : 44,84
- 25 76. α-cloro-β-(3-cloro-o-tolil)propionaldehido
 (p.e._{0,1}: 125-130°); rendimiento: 72 %
 % Cl encontrado: 32,12
 % Cl calculado : 32,72
77. α-cloro-β-(3-clorofenil)propionaldehido
 (p.e.₄: 115-120°); rendimiento: 63 %
 % Cl encontrado: 33,12
 % Cl calculado : 34,97
- 30 78. α-cloro-β-(3-cloro-o-tolil)-n-butiraldehido
 (p.e._{0,1}: 125-130°); rendimiento: 40 %

378445



10 ABR. 1970

- 1 % Cl encontrado: 30
 % Cl calculado : 30,74
79. α -cloro- β -(2-fluorfenil)-n-butironitrilo
(p.e.₁: 94-96°); rendimiento: 35 %
- 5 % Cl encontrado: 17,3
 % Cl calculado : 17,97
80. α -cloro- β -(2,4-diclorofenil)-n-butironitrilo
(p.e._{0,1}: 132-137°); rendimiento: 40 %
- 10 % Cl encontrado: 40,08
 % Cl calculado : 40,65
81. 3-cloro-4-(2-clorofenil)-n-butan-2-ona
(p.e._{0,1}: 104-106°); rendimiento: 75 %
- % Cl encontrado: 31,7
 % Cl calculado : 32,72
- 15 82. 3-cloro-4-(4-nitrofenil)-n-butan-2-ona
(p.f. 78-80°); rendimiento: 70 %
- % Cl encontrado: 15,56
 % Cl calculado : 15,6
- 20 83. 3-cloro-4-metil-4-(2-clorofenil)pentan-3-ona
(p.e._{0,1}: 118-120°); rendimiento: 29 %
- % Cl encontrado: 28,16
 % Cl calculado : 28,98
- 25 84. 3, β -dicloro- β -(2-oxo-pirrolidino)etilbenceno
(p.f. 35-38°); rendimiento: 20 %
- % Cl encontrado: 28,1
 % Cl calculado : 27,5
- 30 85. 3,4, β -tricloro- β -(2-oxo-pirrolidino)etilbenceno
(p.f. 40-42°); rendimiento: 25 %
- % Cl encontrado: 38,1
 % Cl calculado : 36,41



378445

16 ABR. 1970

- 1 86. 2,β-dicloro-β-(4-piridil)etilbenceno
(producto oleoso); rendimiento: 40 %
% Cl encontrado: 27,29
% Cl calculado : 28,17
- 5 87. 3,β-dicloro-β-(2-piridil)etilbenceno
(producto oleoso); rendimiento: 45 %
% Cl encontrado: 27,90
% Cl calculado : 28,17
- 10 88. 3,β-dicloro-2-metil-β-(2-piridil)etilbenceno
(producto oleoso); rendimiento: 45 %
% Cl encontrado: 26,18
% Cl calculado : 26,68
- 15 89. 1-cloro-1-(ciclohexen-4-il)-2-(2-clorofenil)etano
(p.e._{0,1}: 135-140°); rendimiento: 35 %
% Cl encontrado: 28
% Cl calculado : 27,84
- 20 90. Acetato de 1-cloro-2-(3-cloro-o-tolil)etilo
(p.e._{0,01}: 140-143°)
- 20 91. Acetato de 1-cloro-2-(2-cloro-5-trifluormetil-fenil)etilo
(p.e._{0,1}: 100-105°)
- 25 92. β-cloro-γ-(4-cloro-o-tolil)butironitrilo
(p.e._{0,01}: 142-144°); rendimiento: 45 %
% Cl calculado: 31,4
% Cl encontrado: 30,6
- 30 93. α-cloro-β-(4-cloro-o-tolil)propionaldehido
(p.e._{0,01}: 117-120°); rendimiento: 75 %
94. 2-cloro-3-(4-cloro-2-tolil)propanol
(p.e._{0,01}: 130-132°); rendimiento: 50 %
% Cl calculado: 31,5
% Cl encontrado: 29,4

378445



48. 1970

- 1 95. 1,2-dicloro-3-(4-cloro-o-tolil)propano
(p.e._{0,01} : 110-112°); rendimiento: 30 %
% Cl calculado: 44,84
% Cl encontrado: 43,1
- 5 96. Acetato de 2-cloro-3-(3-clorofenil)propilo
(p.e._{0,01} : 123-125°); rendimiento: 35 %
% Cl calculado: 28,74
% Cl encontrado: 28,82
- 10 97. α -cloro- β -(2,6-diclorofenil)propionaldehido
(p.e._{0,01} : 120-122°); rendimiento: 40 %
% Cl calculado: 42,3
% Cl encontrado: 40,4
- 15 98. α -cloro- β -(2,3,4-triclorofenil)propionaldehido
(p.e._{0,5} : 160°); rendimiento: 35 %
- 20 99. 1-(2,6-diclorofenil)-2-clorobutan-3-ona
(p.e._{0,05} : 118-122°); rendimiento: 76 %
% Cl calculado: 42,34
% Cl encontrado: 40,8
- 20 100. 1-(6-cloro-3-trifluormetilfenil)-2-clorobutan-3-ona
(p.e._{0,05} : 108-120°); rendimiento: 50 %
- 25 101. α,α -dicloro- β -(4-cloro-2-nitrofenil)propionitrilo
(p.e._{0,01} : 140-142°); rendimiento: 75 %
% Cl calculado: 38,10
% Cl encontrado: 38,20
- 25 102. α -cloro- β -(4-cianofenil)propionitrilo
(p.e._{0,01} : 160-162°) (p.f. 74-75°); rendimiento: 88 %
% Cl calculado: 18,63
% Cl encontrado: 18,74
- 30 103. α -cloro- β -(4-metiltio-fenil)propionitrilo

378445



APR. 1970

- 1 (p.f. 58-60°); rendimiento: 80 %
% Cl calculado: 16,73
% Cl encontrado: 17,0
- 5 104. 1-cloro-1-fenil-2-(3-cloro-o-tolil)etano
(p.e._{0,01}: 140-143°); rendimiento: 60 %
% Cl calculado : 26,79
% Cl encontrado: 26,5
- 10 105. $\beta, \beta, \beta, 2, 6$ -pentacloroetilbenceno
(p.e._{0,01}: 110-112°); rendimiento: 63 %
% Cl calculado: 63,73
% Cl encontrado: 62,74
- 15 106. $\beta, \beta, 2, 3, 4$ -pentacloroetilbenceno
(p.e._{0,01}: 132-134°) (p.f. 45-46°); rendimiento: 50 %
% Cl calculado: 68,05
% Cl encontrado: 66
- 20 107. 1-cloro-3-metil-4-(2,6-diclorofenil)but-2-eno
(p.e._{0,1}: 130-132°); rendimiento: 60 %
% Cl encontrado: 42
% Cl calculado: 41,98
- 25 108. 1-cloro-3-metil-4-(2-clorofenil)but-2-eno
(p.e._{0,01}: 94-96°); rendimiento: 66 %
% Cl encontrado: 31,55
% Cl calculado : 30,48
- 30 109. 1-cloro-3-metil-4-(3-cloro-o-tolil)but-2-eno
(p.e._{0,1}: 124-126°); rendimiento: 65 %
% Cl encontrado: 31
% Cl calculado : 29,9
110. Formiato de 2-cloro-3-(3-cloro-o-tolil)propilo
(p.e._{0,1}: 122-124°, con descomposición); rendimiento: 55 %



1970

378445

- 1 % Cl encontrado: 26,60
 % Cl calculado : 27,62
- 5 111. Acetato de 2-cloro-3-(3,4-diclorofenil)propilo
 (p.e. _{0,01} : 148-150°); rendimiento: 55 %
 % Cl encontrado: 36,60
 % Cl calculado : 37,83
- 10 112. 1,2,3-tricloro-4-(2-clorofenil)but-2-eno
 (p.e. _{0,2} : 152-156°); rendimiento: 65 %
 % Cl encontrado: 62,30
 % Cl calculado : 62,83
- 15 113. 1,2-epoxi-3-cloro-4-(2-clorofenil)butano
 (p.e. _{0,05} : 142-145°); rendimiento: 50 %
 % Cl encontrado: 33,4
 % Cl calculado : 32,71
114. 1-aliloxi-2-cloro-3-(3,4-diclorofenil)propano
 (p.e. _{0,2} : 160-165°); rendimiento: 20 %
 % Cl encontrado: 37,2
 % Cl calculado : 38,1
- 20 115. 1-aliloxi-2-cloro-3-(2,5-diclorofenil)propano
 (p.e. _{0,1} : 150-153°); rendimiento: 25 %
 % Cl encontrado: 37,4
 % Cl calculado : 38,1
- 25 116. 3-[2-cloro-3-(3-cloro-o-tolil)propoxi]propanol
 (p.e. _{0,01} : 144-148°); rendimiento: 25 %
 % Cl encontrado: 24,95
 % Cl calculado : 25,6
- 30 117. 1-alilamino-2-cloro-3-(2,6-diclorofenil)propano
 (aceite no destilable); rendimiento: 20 %
 % Cl encontrado: 40,3
 % Cl calculado : 38,6

378445



BR. 1970

- 1 118. $\beta, \beta, \beta, 2, 4, 5$ -hexacloroetilbenceno
(p.e._{0,01}: 135-140°); rendimiento: 60 %
% Cl encontrado: 67,0
% Cl calculado : 68,05
- 5 119. 2-metil- $\beta, \beta, \beta, 3$ -tetracloro-etilbenceno
(p.e._{0,01} : 96-100°); rendimiento: 68 %
% Cl encontrado: 55,24
% Cl calculado : 55,04
- 10 120. 2-metil- $\beta, \beta, \beta, 5$ -tetracloro-etilbenceno
(p.e._{0,1} : 94-96°); rendimiento: 66 %
% Cl encontrado: 54,21
% Cl calculado : 55,04
- 15 121. 2-metil- $\beta, \beta, \beta, 6$ -tetracloro-etilbenceno
(p.e._{0,05} : 101-103°); rendimiento: 66 %
% Cl encontrado: 54,0
% Cl calculado : 55,04
- 20 122. 2-metil- $\beta, \beta, \beta, 3, 5$ -pentacloro-etilbenceno
(p.e._{0,1} : 112-114°); rendimiento: 68 %
% Cl encontrado: 61,0
% Cl calculado : 62,83
- 25 123. 3-metil- $\beta, \beta, \beta, 2, 6$ -pentacloro-etilbenceno
(p.e._{0,1} : 120-123°); rendimiento: 70 %
% Cl encontrado: 62,0
% Cl calculado : 62,83
- 30 124. 3-trifluormetil- β, β, β -tricloro-etilbenceno
(p.e._{0,05} : 68-70°); rendimiento: 70 %
% Cl encontrado: 37,12
% Cl calculado : 38,38
125. 4-nitro- $\beta, \beta, \beta, 2$ -tetracloro-etilbenceno
(p.e._{0,1} : 144-148°) (p.f. 37°); rendimiento: 50 %

378445



ABR. 1970

- 1 % Cl encontrado: 48,50
 % Cl calculado : 49,13
126. 1-cloro-4-(3,4-diclorofenil)but-2-eno
(p.e. _{0,1} : 118-120°); rendimiento: 91 %
5 % Cl encontrado:
 % Cl calculado : 45,22
127. 1-cloro-4-(3-cloro-o-tolil)but-2-eno
(p.e. _{0,5} : 120-122°); rendimiento: 80 %
 % Cl encontrado: 32,65
10 % Cl calculado : 33,02
128. 2-cloro-2-metil-3-(2-clorofenil)propanol
(p.e. _{0,01} : 130°); rendimiento: 25 %
 % Cl encontrado: 31,70
 % Cl calculado : 32,4
- 15 129. 1,2-dicloro-2-metil-3-(3-cloro-o-tolil)propano
(p.e. _{0,1} : 116-120°); rendimiento: 22 %
 % Cl encontrado: 41,70
 % Cl calculado : 42,3
- 20 130. 3-cloro-3-metil-4-(3-cloro-o-tolil)butan-2-ona
(p.e. _{0,05} : 118-120°); rendimiento: 76 %
 % Cl encontrado: 28,51
 % Cl calculado : 29,98
- 25 131. 3-cloro-3-metil-4-(2,4,5-triclorofenil)butan-2-ona
(p.e. _{0,5} : 136-138°); rendimiento: 70 %
 % Cl encontrado: 46,5
 % Cl calculado : 47,33
- 30 132. 3-cloro-3-metil-4-(2-clorofenil)butan-2-ona
(p.e. _{0,6} : 125-130°); rendimiento: 80 %
 % Cl encontrado: 30,1
 % Cl calculado : 30,73
133. 3-cloro-3-metil-4-(4-carboxifenil)butan-2-ona

378445



ABR. 1970

- 1 (p.f. 132-133°) ; rendimiento: 45 %
% Cl encontrado: 15,07
% Cl calculado : 15,67
- 5 134. 3-carbaliloxi-propionato de 2'-cloro-3-(2-clorofenil)-propilo
(p.e._{0,01} : 172-175°, con descomposición); rendimiento: 50 %
% Cl encontrado: 20,3
% Cl calculado : 20,58
- 10 135. 3-carbaliloxi-acrilato de 2'-cloro-3'-(6-cloro-o-tolil)propilo
(p.e._{0,1} : 180-185°); rendimiento: 20 %
% Cl encontrado: 19,70
% Cl calculado : 19,18
- 15 136. 2-cloro-3-(2,5-diclorofenil)propionato de 2,3-epoxi-propilo
(p.e._{0,1} : 200-204°); rendimiento: 75 %
% Cl encontrado: 35,60
% Cl calculado: 35,91
- 20 137. 2-metil-3-cloro-4-(2-clorofenil)butan-2-ol
(p.e._{0,2} : 132-135°); rendimiento: 30 %
% Cl encontrado: 29,10
% Cl calculado : 30,4
- 25 138. 1-etoxi-1-cloro-2-(3-cloro-o-tolil)etano
(p.e._{0,1} : 135-140°); rendimiento: 15 %
% Cl encontrado: 31,5
% Cl calculado : 30,47
- 30 139. α-cloro-γ-metil-β-(3-cloro-o-tolil)propionaldehido
(p.e._{0,01} : 98-100°); rendimiento: 75 %
% Cl encontrado: 30,57

378445



10 ABR. 1970

1

% Cl calculado : 30,73

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

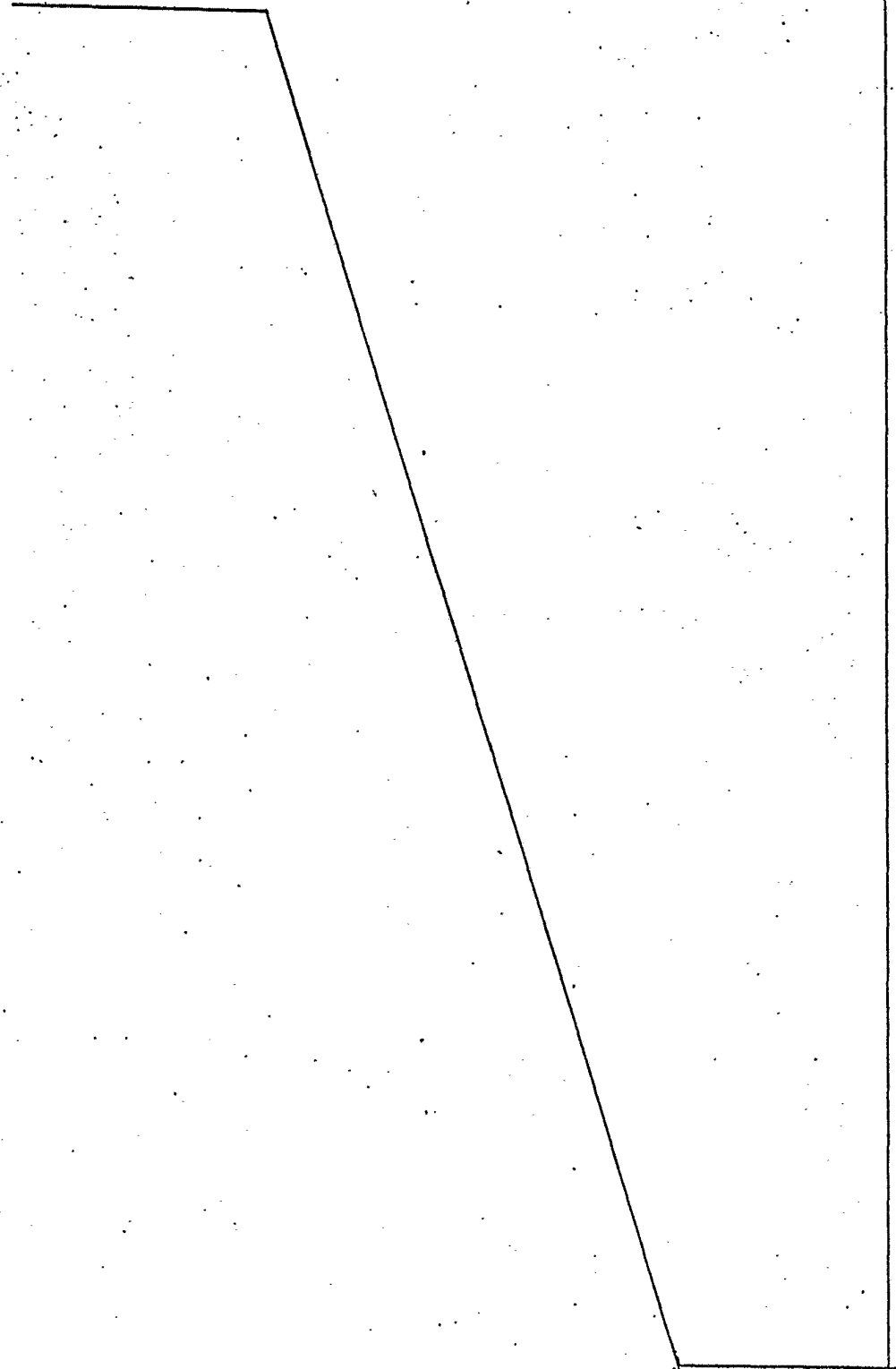
10

15

20

25

30





BR. 1970

378445

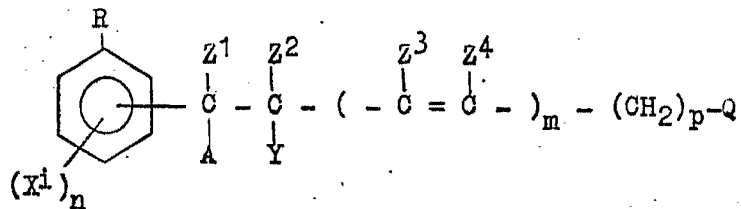
REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de arilación de las olefinas mediante sales de arildiazonio, caracterizado porque las arilaminas correspondientes son diazotadas en presencia de un ácido alcanoico con objeto de obtener las sales de aril diazonio en un medio especialmente favorable para su reacción con las olefinas, realizándose esta reacción en presencia de un haluro de cobre y conduciendo a la formación de derivados arilados del siguiente tipo:

5

10



donde

15

Z¹, Z², Z³ y Z⁴, iguales o diferentes, están seleccionados entre los átomos o grupos siguientes: hidrógeno, halógeno o un radical alquilo inferior.

20

A representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo inferior.

25

Q puede representar un átomo de hidrógeno o un halógeno o uno de los grupos siguientes: ciano, nitro, hidroxilo, metilo, trifluormetilo, epoxialquilo, alcoxilo, alquenoxi, alquilsulfonilo, alquenilsulfonilo, alquilamino, alquenilamino, carboalcoxi, teniendo en cuenta que todas las cadenas alquílicas o alquénicas, ramificadas o no, pueden estar o no sustituidas con uno o varios átomos de halógeno o con una función hidroxilo o carboxílica; Q también puede representar uno de los grupos siguientes: arilo, ariloxi o ariloxicarbonilo, en los que el radical

30



ABR. 1970

1

arilo puede llevar o no uno o varios sustituyentes como halógeno, trifluormetilo, alquilo, alcoxi, alqueniloxi, nitro o carboxilo; Q también puede representar un grupo acilo o aciloxi, un radical cicloalquilo o cicloalquenilo o un grupo heterocíclico como piridilo, piperidilo, pirrolidilo, morfolinilo, etc.

5

10

R puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, el radical trifluormetilo, hidroxilo, un grupo alcoxi o alquiltio inferior o dialquilamino o también el radical fenilo, fenoxi o feniltio en el que el núcleo fenílico puede estar sustituido o no con un átomo de halógeno por lo menos y, eventualmente, con uno de los radicales siguientes:

15

$-CF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-COOH$ o $-CH_2-CHCl-CN$;

20

X^i que son radicales iguales o diferentes, están seleccionados entre los átomos o grupos siguientes: hidrógeno, halógeno, alquilo inferior, nitro, ciano o carboxilo; además R y uno de los radicales X^i pueden estar combinados representando juntos una misma cadena triatómica o tetraatómica, saturada o no, que está fijada por sus átomos de los extremos al anillo benzenico de la fórmula general dada anteriormente, constituyendo una molécula bicíclica del tipo naftalénico o benzo-heterocíclico.

25

Y representa halógeno.

30

n es un número entero y puede valer 1, 2, 3 o 4.

m es un número entero y puede valer 0 o 1.

p es un número entero y puede valer 0, 1 o 2.



1

2. Un procedimiento de arilación de olefinas según la Reivindicación 1, caracterizado por trabajar en presencia de un ácido alcanico, preferiblemente acético, tanto para la diazotación de las arilaminas como para la reacción de las sales de arildiazonio correspondientes con las olefinas.

5

10

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de las sales de arildiazonio con las olefinas se realiza en presencia de un haluro de cobre, preferiblemente cuproso.

15

20

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque para efectuar la citada reacción de arilación se puede operar de diversas formas: agregando la solución alcanica de sal de diazonio a la olefina, a su vez disuelta por ejemplo en acetona y a continuación introduciendo en la misma el catalizador, preferiblemente un haluro cuproso; o bien añadiendo simultáneamente la solución acetónica de olefina y el catalizador a la solución alcanica de sal de diazonio; o finalmente incorporando al mismo tiempo la solución alcanica de sal de diazonio y el catalizador a la solución acetónica de olefina; la temperatura de esta reacción de arilación está seleccionada, según la naturaleza de la olefina, entre 0° y 40°C y preferiblemente entre 0° y 25°C.

25

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE ARILACION DE LAS OLEFINAS MEDIANTE SALES DE ARILDIAZONIO".

30



ABR. 1970

378445

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de cuarenta y seis páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 10 Abril 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30