



385115

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C07
SUBCLASE C

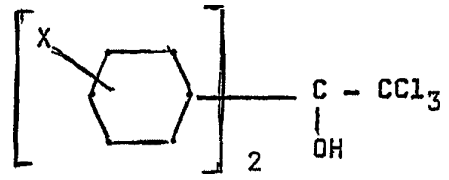
PATENTE DE INTRODUCCION

a favor de:

ELECTRO-QUIMICA DE FLIX, S.A. de nacionalidad española
residente en Paseo de Gracia, 56 - Barcelona, por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BIS (HALOFENIL)
TRICLOROETANOL".

Memoria descriptiva

La presente invención trata de un procedimiento de
preparación de los 1,1-bis(halofenil)-2,2,2-tricloroetanoles.
Estos compuestos tienen la estructura

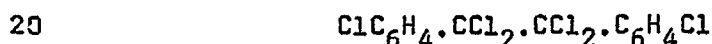




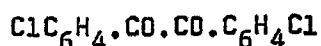
385 115

donde X es un halógeno de un peso atómico no superior a 80. Se preparan haciendo reaccionar un 1,1-bis(halofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano con ácido fórmico acuoso a temperaturas comprendidas entre 100º y 125º C, o con ácido acético acuoso en presencia de ácido sulfúrico, o de un ácido sulfónico, también a elevadas temperaturas.

Los materiales iniciales, los 1,1-bis(halofenil)-1,2,2,2-tetracloroetanos, son compuestos conocidos. En trabajos publicados anteriormente, al hacer reaccionar estos tetracloroetanos han sido hallados diversos productos, pero no los bis(halofenil)tricloroetanos de la presente invención. Por ejemplo, se comprobó que, en presencia de cloruro férrico, el 1,1-bis(clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano producía



y en presencia de ácido sulfúrico fuerte y agua producía 4,4'-diclorobencil



Aún cuando generalmente la hidrólisis de cloruros puede realizarse con la ayuda de álcali, el calentamiento del 1,1-bis(halofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano con hidróxido sódico en etanol no produce la hidrólisis.

Hemos encontrado que cuando un 1,1-bis (halofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano es calentado cuando menos con la cantidad teórica de agua en presencia de un exceso de ácido fórmico



mico, o de un exceso de ácido acético juntamente con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico o de un ácido sulfónico tal como ácido p-toluensulfónico, ácido bencenosulfónico ó un ácido alkanosulfónico, de los cuales son típicos las mezclas de ácido metanetansulfónico del comercio y el ácido butansulfónico, el átomo de 1-cloro es desplazado por un grupo OH. El tricloroetanol resultante es peculiarmente eficaz como pesti
35 cida, particularmente como acaricida en plantas vivas.

Al ejecutar la hidrólisis con ácido fórmico o acético acuosos, hemos comprobado que son adecuadas las tempe
40 raturas superiores a 100° C; La reacción se realiza calentando a reflujo la mezcla de reacción a presión atmosférica normal, o, bajo presión, a temperaturas más elevadas. La mezcla reaccionante, debe contener una cantidad de agua cuando menos
45 equivalente al bis(halofenil)tetracloroetano. Cuando el agua es absorbida por el fórmico o acético, el ácido constituirá alrededor del 80% a 95% de la solución. Es conveniente utilizar un exceso de 2 a 10 veces mayor de una tal solución ácida. La mezcla se calienta durante un tiempo suficiente para provoc
50 ar cuando menos una transformación sustancial en bis(halofenil)tricloroetanol. Bajo reflujo a presiones normales, puede necesitarse para ello 24 o más horas. Este tiempo puede acortarse con un pequeño aumento de temperatura, así como con un aumento de presión.

55 Cuando se usa ácido fórmico, es poco lo que se gana



mediante la adición como catalizador de un ácido inorgánico fuerte. Por otra parte, la adición al ácido acético de un 5% - 10% de ácido sulfúrico o de un ácido sulfónico presenta un apreciable efecto sobre la velocidad de la hidrólisis.

60 La reacción de hidrólisis puede ser aplicada al 1,1-bis(fluorfenil)-1,2,2,2-tetracloroetano, 1,1-bis(clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano o 1,1-bis(bromofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano en sus distintas formas isómeras. La forma principal es aquella en la cual el halógeno se encuentra en
65 posición para-, pero pueden utilizarse otros isómeros, así como mezclas de isómeros, comparables a las que se encuentran en las preparaciones comerciales de 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetano.

70 Como es sabido, los bis(halofenil)tetracloroetanos se preparan a partir de los 1,1-bis(halofenil)-2,2,2-tricloroetanos. Estos pueden clorarse directamente, preferiblemente en presencia de un catalizador de radicales libres o de luz. Para acelerar considerablemente la cloración, puede utilizarse un peróxido orgánico, o un catalizador tipo azo, tal como azo
75 diisobutironitrilo o azodiisobutirato de dimetilo.

Otro método consiste en formar el 1,1-bis(halofenil)-2,2-dicloroetileno por deshidrohalogenación del correspondiente bis(halofenil)tricloroetano con álcali, y clorar luego el compuesto de dicloroetileno.

80 Detalles adicionales sobre la preparación de los



compuestos de la presente invención, se exponen en los siguientes ejemplos ilustrativos, en donde las partes mencionadas se refieren a partes en peso.

Ejemplo 1

85 Se mezclaron 39 partes de 1,1-bis(p-clorofenil)-
1,2,2,2-tetracloroetano, 210 partes de ácido acético glacial,
9 partes de agua y 11 partes de ácido sulfúrico al 96%. Se
agitó la mezcla y se calentó a temperaturas de reflujo duran-
te 30 horas. La mezcla de reacción fué enfriada y calentada
90 con 250 partes de agua y 200 partes de benceno. Se formaron
capas que fueron separadas. La capa orgánica fué lavada con
solución diluida de carbonato sódico y con agua. Se eliminó
el disolvente por destilación a presión reducida para obte-
ner 27 partes de residuo constituido principalmente por 1,1-
95 bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol con algo de producto
inicial sin hidrolizar.

 Se siguió el anterior procedimiento, pero sustituy-
yendo el ácido sulfúrico por ácido p-toluensulfónico. Sin em-
bargo, se continuó la reacción durante 24 horas solamente,
190 después de las cuales se había convertido en 1,1-bis(clorofe-
nil)-2,2,2-tricloroetanol el 40% aproximadamente del produc-
to inicial.

Ejemplo 2

 (a) Se preparó una solución con 71 partes de 1,1-
105 bis-clorofenil-2,2,2-tricloroetano de un punto de fusión de



1000 - 1030 C. y 0,5 partes de azodiisobutironitrilo en 320 partes de sim-tetracloroetano. La solución se calentó a 850 C. y se introdujo cloro gaseoso. Empezó una reacción exotérmica y la temperatura de la mezcla de reacción subió a 1020 C. Después de aproximadamente 1 hora, había sido absorbida la cantidad teórica de cloro. Se separó el disolvente de la mezcla de reacción, obteniendo un aceite viscoso que cristalizaba al ser tratado con éter de petróleo. El rendimiento fué de 55 partes de 1,1-bis(clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano. Este producto fundía a 900-920 C.

(b) Una mezcla de 39 partes de 1,1-bis(clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano anterior, 100 partes de dimetilformamida y 240 partes de ácido fórmico al 90%, se agitó y calentó a reflujo durante 24 horas. El producto oleoso fué disuelto en 250 partes de benceno. Se eliminó la capa ácida. Se lavó la capa de benceno con solución diluida de carbonato sódico y con agua. Se destiló el disolvente de la solución lavada a presión reducida, obteniendo 70 partes de un producto que, analizado para comprobar el cloro hidrolizable, tenía 94% de 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol puro.

El ejemplo anterior señala, entre otras cosas, el uso de un disolvente durante la hidrólisis del diclorofenil-tetracloroetano. En lugar de la dimetilformamida, pueden usarse otros disolventes orgánicos inertes.



130 Ejemplo 3

(a) A una pasta de 454 partes de 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetano (DDT) con 400 partes de metanol, se añadió lentamente sosa cáustica en escamas hasta un total de 80 partes. Se agitó la mezcla y se calentó bajo reflujo durante 2 horas. Se destiló el metanol y se añadieron 625 partes de cloruro de etileno. Se lavó con agua la solución para eliminar las sales inorgánicas y se secó por destilación azootrópica. Se añadieron cuatro partes de azodisobutironitrilo. Luego, se calentó la solución a 78° C. y se introdujo cloro. La temperatura de la mezcla de reacción subió a 92° C. Después de dos horas, se interrumpió el paso del cloro. Se eliminó el disolvente con presión reducida obteniendo 445 partes de un producto que, al enfriarse, solidificó parcialmente. Era 1,1-bis(clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano industrial, que, analizado, reveló contener un 54% de cloro.

(b) Se mezclaron 519 partes de 1,1-bis(clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano industrial y 2.640 partes de ácido fórmico al 90%. Se agitó la mezcla y se calentó bajo reflujo durante 24 horas, siendo la temperatura de 103° - 109° C. Se enfrió a 70° C. la mezcla de reacción y se trató con 700 partes de octano y 1000 partes de agua. Se formaron capas que fueron separadas. La capa de disolvente fué lavada con solución acuosa de carbonato sódico al 5% y con agua. Se separó el octano por destilación a presión reducida, obteniendo un

155 residuo que, analizado, reveló contener un 81% de 1,1-bis
(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol.

Se hace reaccionar con sosa cáustica 1,1-bis(fluor
fenil)-2,2,2-tricloroetano, como anteriormente, para obtener
el dicloroetileno que es clorado, a su vez, al compuesto de
160 tratacloroetano. Este se hace reaccionar como antes con áci
do fórmico al 90% y el producto hidrolizado es separado de
la misma manera, siendo esencialmente 1,1-bis(fluorfenil)-
2,2,2-tricloroetanol.

Por el mismo procedimiento, se prepara partiendo
165 de 1,1-bis(bromofenil)-2,2,2-tricloroetano, 1,1-bis(bromo-
fenil)-2,2,2-tricloroetanol. Hemos comprobado que la presen-
cia de los grupos halofenílicos es necesaria para el buen
desarrollo de nuestro procedimiento.

Ejemplo 4

170 Por los procedimientos anteriores se preparó 1,1-
bis(4-clorofenil)-1,2,2,2-tetracloroetano puro. Una mezcla
de 117 partes del mismo y 720 partes de ácido fórmico al 90%
se agitó y se calentó a reflujo durante 42 horas. Se diluyó
con agua la mezcla de reacción enfriada y se trató con 250
175 partes de octano. Se formaron capas que fueron separadas.
La capa orgánica fué lavada con solución de carbonato sódico
acuoso, y luego con agua. Se separó por destilación a presión
reducida el disolvente. Las 102 partes del residuo fueron di-
sueeltas en aproximadamente 80 partes de metanol. Se enfrió



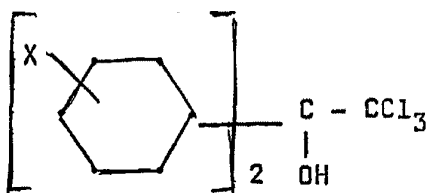
180 esta solución. Se separó una pequeña cantidad de sólido ama-
 rillo, que se eliminó por filtración. Este sólido, que era
 de 1,5 partes, fundía a 193,5º - 194,5º C. y el análisis re-
 veló que era 4,4'diclorobencil. El filtrado de metanol fué
 concentrado, destilándose el residuo. A 177º - 179º C./0,35 mm.
 185 se obtuvo una fracción de 1,1-bis(4-clorofenil)-2,2,2-tricloro
 etanol puro del 99,3%, como demostró el análisis. Este compues
 to es un líquido amarillo claro muy viscoso, térmicamente es-
 table, que no reacciona con piridina ni da color en ácido sul
 fúrico.

190 Los 1,1-bis(halofenil)-2,2,2-tricloroetanoles de la
 presente invención pueden ser formulados con diluyentes, ve-
 hículos, disolventes, agentes humectantes, agentes dispersan-
 tes, fungicidas o insecticidas. Estos compuestos pueden ser
 usados como ingredientes activos en polvos mojables o concen-
 195 trados emulsionables.

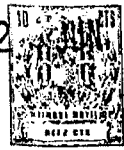
REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la preparación de bis(halofenil) tricloro
 etanol, compuesto de la estructura

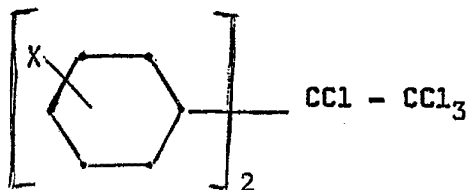
200



donde X es un halógeno de peso atómico no superior a 80, ca-
 racterizado por consistir en el calentamiento de un compuesto

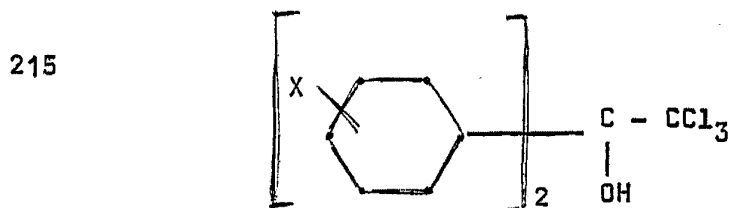


205 de la fórmula



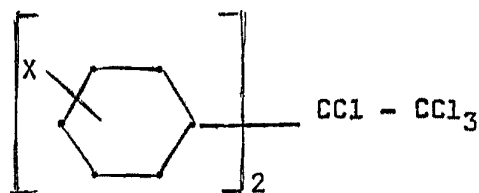
210 en ácido fórmico acuoso al 70% - 95%, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 100° y 125° C.

2). Procedimiento para la preparación de bis(halofenil) tricloroetanol, compuesto de la estructura



caracterizado por consistir en el calentamiento de un compuesto de la fórmula

220



225 con agua, en un ácido del tipo de ácido fórmico al 70% - 95% o ácido acético al 70% - 95%, que contiene ácido sulfúrico, siendo X un halógeno de peso atómico no superior a 80.

3). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BIS(HALOFENIL) TRI

385 115

- 11 -

2.



CLOROETANOL".

230

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanog
grafiadas por un solo lado de sus caras.

31 de octubre de 1970

A handwritten signature or mark.