

13 ABR. 1932



PATENTE DE INVENCIÓN

SECRETARIA DE ECONOMIA	
CLASIFICACION	ACID
SUBCLASIFICACION	Aol
	N

Ref: Le A 12 686-Sp.

386524

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de isonitrilos.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de isonitrilos, que se emplean como acaricidas.

Ya es sabido que los isonitrilos se obtienen si N-formilamina se hacen reaccionar con fosgeno en

**POOR
QUALITY**

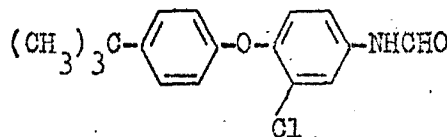
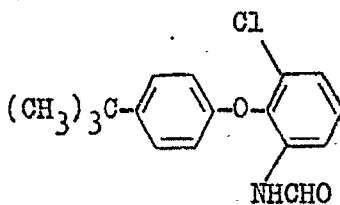
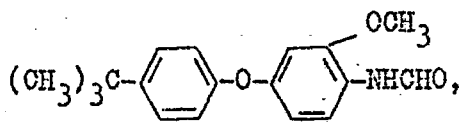
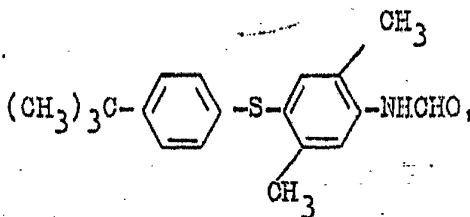
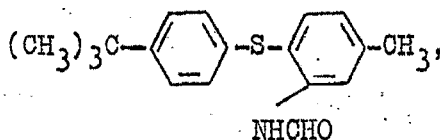
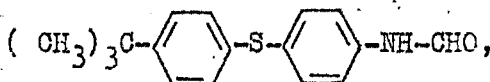
386524

- 2 -

13 ABR. 1971



presencia de bases acuosas (vease la patente belga 728 851). Este procedimiento tiene sin embargo la gran desventaja de que los rendimientos no son siempre satisfactorios y en algunas las formamidas ni siquiera se pueden reaccionar, tal y como sucede por ejemplo, con los siguientes compuestos:



Se ha descubierto que los isonitrilos conocidos de

386524

13 ABR. 1971



fórmula

R-NC

(I)

donde R significa un resto alifático, cicloalifático o aromático, que en caso dado puede estar sustituido por átomos de halógeno, grupos alcoxi, ariloxi, alquilomercapto, arilmercapto, alquilo, cicloalquilo, ciano, éster carboxílico, amida carboxílica, nitro, alquil- y arilsulfon se obtienen por reacción de N-formilaminas con formol en presencia de bases acuosas en un gran rendimiento sólomente cuando las N-formilaminas de fórmula

R-NHCHO

(II)

10. donde R tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar en disolventes orgánicos, a un pH de 6 hasta 12 y en presencia de cantidades catalíticas de una amina terciaria a temperaturas entre -20 y +70°C.

15. Es de considerar extraordinariamente sorprendente que la adición de reducidas cantidades de una amina terciaria conduzca a una mejora considerable de los rendimientos en isonitrilo.

20. El procedimiento de la presente invención muestra una serie de ventajas. Así una serie de isonitrilos como ya se ha mencionado, no se pueden obtener según el procedimiento comparable conocido. En comparación con los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica, en los cuales en lugar de bases acuosas también se emplean bases orgánicas, se precisan cantidades considerablemente inferiores de amina terciaria [vease I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer y K. Offermann, Chemische Bericht, tomo 94,

25.

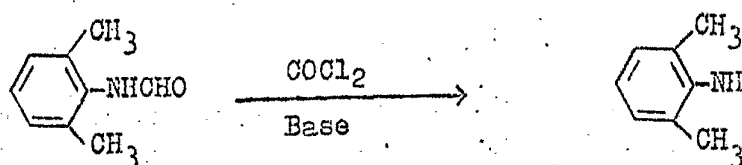
13 ABR. 1971

386524



págs. 2814 a 2816 (1961) 7.

Empleando 2,6-xilil-N-formilamina como producto de partida se puede representar el desarrollo de la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



5. En la fórmula (II) R significa preferentemente restos de alquilo, cicloalquilo y arilo, que en caso de- do pueden estar sustituidos por átomos de halógeno, gru- pos alcoxi, ariloxi, alquilmercapto, arilmercapto, alqui- lo, cicloalquilo, arilo, ciano, éster carboxílico, carboxi- l amida, alquilsulfon, arilsulfon y nitro.

10. Como ejemplos de las N-formilaminas de fórmula (II) utilizables según la presente invención sean mencionadas en detalle:

- metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n- y terc.butil-,
 15. n-hexil, ciclohexil-, terc.octil-, estearil-, pentameti- len-d-, -n-butoxi-til-, 6-cloro-n-hexil-, 5-etoxicarbonil pentil-, 3-sulfolanil-, bencil-, 3,3-diclorobencil-, α -naftilmetil-, fenil-, p-tolil-, 2,6-xilil-, m-nitrofenil-,
 (p-naftilmercaptoetil-, β -naftilmercapto-4-fenil-, 4-(p-
 20. terc.butilfenilmercapto)-fenil-, 2-(p-terc.butilfenoxi)- 3-clorofenil-, 4-(p-terc.butilfenoxi)-2-metoxifenil-, 4- -(p-terc.butilfenoxi)-3-clorofenil-, 2-(p-terc.butilfeno- xi)-4-clorofenil-, 2-(p-terc.butilfenilmercapto)-5-cloro- fenil-, 4-(p-terc.butilfenilmercapto)-2-clorofenil-, 2-(p-
 25. terc.butilfenilmercapto)-4-metilfenil-, 4-(2,6-dimetilfe-

- 5 -
1386524



5. nilmercapto)-fenil-, 2-(p-isopropilfenilmercapto)-5-metilfenil-, 4-(p-terc.butilfenilsulfonil)-fenil-, 2-(p-terc.butilfenilsulfonil)-5-metilfenil-, 3-(fenilsulfonil)-6-clorofenil-, 3-(fenilsulfonil)-fenil- y 4-(p-terc.butilfenilmercaptometilen)-N-formilamina.

10. Como disolventes entran en consideración los hidrocarburos aromáticos o alifáticos, en caso dado clorados, además, los éteres, ésteres carboxílicos así como las cetonas. También son adecuados los disolventes solubles en agua, tales como acetona y glicolfimetiléter cuando la fase acuosa de la mezcla de reacción se compone de una solución saturada de sal común.

15. Como bases acuosas son adecuadas especialmente las soluciones de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos. Frecuentemente se pueden aumentar los rendimientos más aún si a la solución acuosa de la base se le agregan sales neutras, tales como cloruro sódico. Aquí es necesario seleccionar el pH de la solución acuosa en la zona entre 6 y 12, preferentemente entre 6 a 8 y 11 a 12.

20. Las temperaturas de reacción pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -20 y +70°C, preferentemente entre 0 y 35°C y la mezcla se agita intensamente.

25. Como aminas terciarias de efecto catalítico se emplean las trialquil- ó dialquilarilaminas con un total de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente en una cantidad de 0,1 a 20 mol %, referido a la N-formilamina empleada, especialmente 1 a 10 mol %.

30. En detalle sean mencionadas las siguientes aminas

13 ABR. 1971



386524

terciarias.

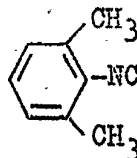
- 5. trietil-, tributil-, bencildimetil-, n-dodecil-dimetil-, ciclohexildimetil-, hexameten-bis-dimetilamina, dimetil anilona, p-dimetilaminotolueno, 4,4-dimetilaminodifenilmetano, p-clorodimetilanilina.

Al realizar el procedimiento de la presente invención se emplean por mol de N-formilamina de 1 a 4 moles, preferentemente 1,2 a 1,5 moles de fosgeno.

- 10. Los isonitrilos obtenibles según el procedimiento de la presente invención son, como es sabido, valiosos acaricidas, fungicidas e insecticidas (vease la patente belga 730.945).

Los ejemplos siguientes explican la invención con más detalle:

- 15. Ejemplo 1



2,6-xilil-isonitrilo:

a) Sin adición de amina

- 20. Se disuelven 14,9 g de 2,6-xililformamida en 80 cc de cloruro etilénico y se mezcla con 30 cc de solución saturada de sal común. Bajo fuerte agitación se introducen a 0 a 5°C 16 g de fosgeno. El pH de la mezcla de reacción se mantiene en 8 a 10 mediante adición continua de lejía sódica al 45 %. Terminada la adición de fosgeno se pone el pH en 11, se separa la fase cloruro etilénica
- 25. y bajo presión más reducida se concentra totalmente por evaporación.

13 ABR. 1971

386524



Rendimiento: en el residuo no se pudo demostrar, mediante análisis de infrarrojo, ningún 2,6-xililisonitrilo.

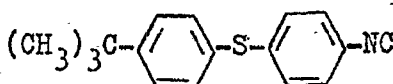
b) Con adición de amina.

5. En una mezcla de 1,85 kg de 2,6-xililformamida, 7 litros de cloruro etilénico y 3 litros de solución saturada de sal común se introducen bajo fuerte agitación 2 kg de fosgeno a 30°C en el plazo de una hora. El pH de la mezcla de reacción se mantiene 9,5 a 10 mediante adición continua de NaOH al 45 %.

10. Simultáneamente se agregan poco a poco unos 100 g de dimetilalanilina en unos 100 cc de cloruro etilénico: Terminada la adición del fosgeno se ajusta el pH a 11; la fase cloruro etilénica se separa y bajo presión reducida se concentra totalmente por evaporación.

15. Rendimiento: 1,4 kg (88 % de la teoría) de 2,6-xililisonitrilo; p.f. 68 a 70°C.

Ejemplo 2



4-(p-terc.butilfenilmercapto)-fenilisonitrilo

a) Sin adición de amina.

20. Se disuelven 102,8 g de 4-(p-terc.butilfenilmercapto)-formamida en 200 cc de cloruro etilénico. Después de adicionar 120 cc de agua y 5 g de bicarbonato sódico se introducen, bajo fuerte agitación a 0 a 5°C 80 g de fosgeno en el plazo de 20 minutos. El pH de la suspensión se mantiene entre 5,7 y 8,2 mediante adición continua de lejía sódica al 45 %. Terminada la adición de fos



386524

geno se ajusta el pH a 11, se agregan 20 cc de solución concentrada de amoniaco y la mezcla se sigue agitando aún durante 10 minutos. A continuación se separa la fase acuosa a 15°C y se concentra por evaporación a presión más reducida.

5.

Rendimiento: no se puede aislar ningún 4-(p-terc.butilfenilmercapto)-fenilisonitrilo.

b) Con adición de amina.

10.

Se disuelven 5,5 g de 4-(p-terc.butilfenilmercapto)-formamida en 1 litro de cloruro etilénico. Después de agregar 600 cc de agua, 25 g de bicarbonato sódico y 25 g de N,N-dimetilanilina se introducen, bajo fuerte agitación, a 0 a 5°C 400 g de fosgeno en el plazo de 1 1/4 horas. El pH de la suspensión se mantiene en 6 a 8 mediante adición constante de solución de NaOH al 45 %.

15.

Terminada la adición del fosgeno se ajusta el pH a 10, se agregan 50 cc de solución concentrada de amoniaco y la mezcla se sigue agitando aún durante 10 minutos. A continuación se separa la fase orgánica y se concentra totalmente por evaporación, obteniéndose el residuo en forma cristalina.

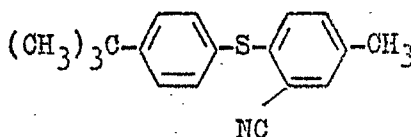
20.

Rendimiento: 485 g (95 % de la teoría) de 4-(p-terc.butilfenilmercapto)-fenilisonitrilo; p.f. 56 a 57°C.

Ejemplo 3

25.

2-(p-terc.butilfenilmercapto)-5-metilfenilisonitrilo



13 ABR. 1971

386524



a) Sin adición de amina.

- Se disuelven 299 g de 2-(p-terc.butilfenilmercapto)-5-metilformamida en 800 cc de cloruro etilénico. Después de adicionar 900 cc de agua se introducen bajo fuerte agitación a 0 a 5°C 300 g de fosgeno en el plazo de 1 1/4 horas. Mediante adición continua de lejía sódica concentrada se mantiene el pH de la suspensión a 11 a 12. Terminada la adición del fosgeno se agregan 30 cc de solución concentrada de amoniaco y la mezcla se agita aún durante 10 minutos. A continuación se separa la fase orgánica y se concentra por evaporación bajo presión reducida.
- 5.
- 10.

Rendimiento: del residuo no se puede aislar ningún 2-(p-terc.butilfenilmercapto)-5-metilfenilisonitrilo.

15. b) Con adición de amina.

- 299 g de 2-(p-terc.butilfenilmercapto)-5-metilformanilida se disuelven en 800 cc de cloruro etilénico. Después de agregar 900 cc de agua y 10 g de tributilamina se introducen bajo fuerte agitación, a 0 a 5°C, 300 g de fosgeno en el plazo de 1 1/4 horas. Mediante adición constante de lejía sódica concentrada se mantiene el pH de la suspensión en 11 a 12.
- 20.

Terminada la adición del fosgeno se agregan 30 cc de solución concentrada de amoniaco y la mezcla se sigue agitando aún durante 10 minutos.

25.

A continuación se separa la fase orgánica y bajo presión reducida se concentra totalmente por evaporación. Rendimiento: 255 g (95 % de la teoría) de 2-(p-terc.butilfenilmercapto)-4-metilfenilisonitrilo.

30. Una muestra funde, después de recristalizar en me-

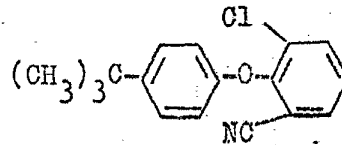
386524



tanol, a 89 a 92°C.

Ejemplo 4

2-(p-terc.butilfenoxi)-3-clorofenilisonitrilo



5. 30,4 g de 2-(p-terc.butilfenoxi)-3-cloroformanilida se disuelven en 180 cc de cloruro etilénico. Después de adicionar 90 cc de agua y 1 g de tributilamina se introducen, bajo fuerte agitación, a 0 a 5°C, en el plazo de 1/2 hora 30 g de fosgeno. Mediante adición continua de lejía sódica concentrada se mantiene el pH en 11 a 12.

10. Terminada la adición del fosgeno se agregan 3 cc de solución concentrada de amoníaco y la mezcla se sigue agitando aún durante 10 minutos. La fase orgánica se separa y bajo presión más reducida se concentra totalmente por evaporación.

15. Rendimiento: 28 g (98 % de la teoría) de 2-(p-terc.butilfenoxil)-3-clorofenilisonitrilo.

El producto, inicialmente oleaginoso, cristaliza al adicionar metanol y funde entonces a 64,5 a 66°C.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamenta. También se hace
25. constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 16 de diciembre

386524



de 1969, bajo el número P 19 62 898.9, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

- 5. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ISONITRILOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de isonitri-
los, de fórmula



- 10. en la que R significa un resto alifático, cicloalifático o aromático, que en caso dado está sustituido por átomos de halógeno, grupos alcoxi, ariloxi, alquilomercapto, arilmercapto, alquilo, cicloalquilo, ciano, éster carboxílico, carboxiamida, nitro, alquil- y arilsulfón, mediante reacción de N-formilaminas con fosgeno en presencia de bases acuosas, caracterizado porque N-formilaminas de fórmula

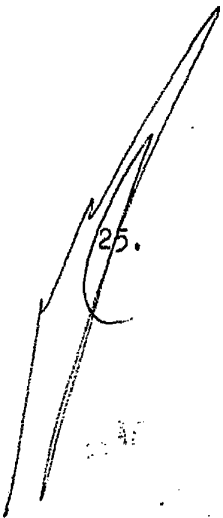


- 20. donde R tiene el significado de arriba, en disolventes orgánicos, se hace reaccionar en presencia de cantidades catalíticas de una amina a un pH entre 6 y 12 y a temperaturas entre -20°C y +70°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente se elige de entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos, en caso dado clorados, además éteres, ésteres carboxílicos así como cetonas.

25.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,



13 ABR. 1971

386524



caracterizado porque se trabaja a valores pH de la solución acuosa entre 6 a 8 y 11 a 12.

5. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se trabaja en el seno de disolventes orgánicos solubles en agua tales como acetona o glicoldimetiléter y la fase acuosa de la mezcla de reacción se satura con sales neutras, tales como cloruro sódico.

10. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 0 y 35°C.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las aminas terciarias de efecto catalítico se eligen de entre triálquil- o dialquilarilaminas con un total de 6 a 20 átomos de carbono.

15. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se trabaja con una cantidad de aminas comprendida entre 0,1 y 20 moles %, preferentemente entre 1 y 10 moles %, referido a la N-formilamina empleada.

20. 8ª.- Procedimiento para la obtención de isonitri- los, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 13 ABR. 1971

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. a. Firmado: F. Hernández Ruiz

25.

POOR QUALITY