



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. E.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 13 660-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de dicloroacetoxi-  
propano.

----- **402244**

*Solicitante* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República  
Federal Alemana.

Int. Cl.: <u>C07C</u>
-----------------------

- La presente invención se refiere a un proce-  
dimiento para la obtención de dicloroacetoxipropano  
por cloración de acetato de alilo con cloro molecu-  
lar en fase acuosa en presencia de catalizadores que  
5. contienen haluros de metal de transición.

402244 - 2 -



- Ya se conoce la obtención del diclorohidroxipropano por adición de ácido hipocloroso a cloruro de alilo (vease la patente USA 1.594.879). Del diclorohidroxipropano se puede obtener, en forma tradicional, por
5. esterificación con anhídrido de ácido acético, el dicloroacetoxipropano (vease Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie de Sciences, 139, pág. 868 (1904) asi como Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 24, 3466, especialmente 3470 (1891)).
10. Se ha descubierto ahora que el dicloroacetoxipropano se puede obtener en forma industrialmente ventajosa, si se hace reaccionar acetato de alilo con cloro en fase líquida en presencia de catalizadores que contienen haluros de los metales del grupo secundario I, VII y/o VIII del sistema periódico.
15. Por ejemplo, se pueden emplear como catalizadores los cloruros, bromuros, yoduros o fluoruros de la plata, cobre, manganeso, hierro, cobalto, níquel, paladio, rutenio, rodio y platino.
20. Los haluros de metal se emplean ventajosamente sobre soportes. Como soportes son de mencionar, por ejemplo, ácido silícico, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, dióxido de titanio, espinelas y carbón activo.
25. Como haluros de metal de transición se emplean preferentemente los cloruros del grupo secundario I, VII y/o VIII del sistema periódico, por ejemplo, cloruro de plata, cloruro de cobre-II, cloruro de manganeso-II, cloruro de hierro-II, cloruro de hierro-III, cloruro de cobalto-II, cloruro de níquel-II, cloruro de paladio, cloruro de rutenio, cloruro de rodio, cloruro de platino, ácido hexa-
- 30.



cloroplatínico.

- Puede ser ventajoso impregnar los haluros de metal sobre los soportes antes de su empleo para la reacción. Por ejemplo, el soporte se puede impregnar con una solución de cloruro de metal en disolventes adecuados, tales como agua, ácido clorhídrico, alcoholes y/o ácidos carboxílicos y a continuación secar. Por ejemplo, se trata la solución del cloruro de metal, junto con el soporte finamente pulverizado, en un evaporador rotativo a 20-100°C y el disolvente se separa por destilación bajo presión reducida. El catalizador húmedo se puede secar en un armario secador de vacío a 50 - 150°C y 100-300 Torr en el plazo de unas 6 a 24 horas. De esta manera se obtienen catalizadores de cloración activos, anhidros, con alta selectividad para la reacción de acetato de alilo a dicloroacetoxipropano.

- El contenido de los catalizadores empleados según la presente invención en haluros de metal puede ascender de un 0,1 a un 50 % en peso. Preferentemente se emplean catalizadores con un contenido en haluro de metal de un 1 a un 20 % en peso. Es ventajoso emplear el catalizador en forma finamente granulada, por ejemplo con una granulometría de 1 a 50  $\mu$ . Cantidades adecuadas de catalizador son, por ejemplo, un 3 a un 30 % en peso, referido a la mezcla de reacción líquida en total.

- Es ventajoso agregarle al acetato de alilo diluyentes inertes. Como diluyentes inertes son adecuados los compuestos que, bajo las condiciones de reacción empleadas, sean estables. Especialmente adecuados como diluyentes son los hidrocarburos clorados, tales como, por

402244

- 4 -



ejemplo, cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano y dicloropropano. Preferentemente se agrega el diluyente en una concentración de un 50 % en peso como mínimo, referido a la mezcla de acetato de alilo y diluyente. Puede ser ventajoso emplear concentraciones de diluyentes superiores a un 70 % en peso. El diluyente puede adicionarse en una concentración hasta un 90 % en peso.

La cloración se puede efectuar a temperaturas de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a 0 a  $100^{\circ}\text{C}$ . Temperaturas adecuadas son, por ejemplo, 10 a  $60^{\circ}\text{C}$ . Se puede clorar a presión normal, pero también es posible trabajar a presión más reducida o más elevada. La cloración al emplear los catalizadores según la presente invención, se desarrolla a una velocidad muy grande, de manera que con una refrigeración suficientemente fuerte para evacuar el calor de reacción, la reacción es completa en pocos minutos. Con tiempos de reacción comprendidos entre 3 minutos y 3 horas se obtienen aproximadamente las mismas selectividades y rendimientos en dicloroacetoxipropano. Referido a 1 mol de acetato de alilo empleado se puede emplear menos de 1 mol de cloro, es decir, trabajar con un defecto estequiométrico de cloro, por ejemplo, 0,1 moles de cloro por mol de acetato de alilo. En este caso se puede recuperar por destilación el acetato de alilo sin reaccionar y volverle a reciclar a la reacción. Además es posible trabajar con un exceso de cloro, referido a la cantidad estequiométricamente necesaria, por ejemplo, 2 moles de cloro por cada mol de acetato de alilo. Un modo de trabajo preferente consiste en trabajar con cantidades

402244



- 5 -

de cloro aproximadamente estequiométricas, de manera que el acetato de alilo reaccione prácticamente en forma cuantitativa.

5. La adición de la cantidad de cloro necesaria se efectúa, por ejemplo, a través de toberas, fritas o agitadores gasificadores, introduciéndose el cloro gaseoso en fina distribución en la fase líquida. El cloro se puede disolver también en una parte del diluyente a emplear y después hacer reaccionar esta solución de cloro con una solución de acetato de alilo en presencia de los catalizadores mencionados.

10. La cloración según la presente invención de acetato de alilo a dicloroacetoxipropano se puede efectuar en forma discontinua o continua. La cloración discontinua se puede realizar en un recipiente de agitación que contenga el acetato de alilo, el diluyente y el catalizador y en el cual se introduce el cloro. El calor de reacción se puede evacuar mediante dispositivos de refrigeración montados, por ejemplo, serpentines de refrigeración, o mediante disolvente hirviendo. La mezcla de reacción se puede extraer del recipiente y después de separar mecánicamente el catalizador, por ejemplo, a través de un filtro o de una centrífuga, descomponer mediante destilación en partes de productos de bajo punto de ebullición, diluyente, en caso dado acetato de alilo sin reaccionar, dicloroacetoxipropano y productos de reacción de elevado punto de ebullición. El diluyente se recicla junto con el acetato de alilo, en caso dado sin reaccionar, y el catalizador separado así como acetato de alilo fresco.

20. El dicloroacetoxipropano obtenido se compone de

25.

30.

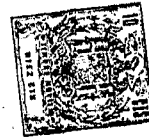
402244 - 6 -



- dos isómeros, 2,3-dicloro-1-acetoxipropano como producto principal y 1,3-dicloro-2-acetoxipropano como producto secundario. La mezcla de los dicloroacetoxipropanos se puede emplear como tal para ulteriores reacciones químicas, pero también se pueden separar los isómeros mediante destilación fraccionada, obteniéndose como producto de cabeza el 1,3-dicloro-1-acetoxipropano de bajo punto de ebullición y, como producto de cola, el 2,3-dicloro-1-acetoxipropano.
- 5.
10. Por isomerización se puede transformar a temperatura elevada el 2,3-dicloro-1-acetoxipropano en el 1,3-dicloro-2-acetoxipropano.
- La obtención continua de dicloroacetoxipropano se puede efectuar por ejemplo empleando una cascada de recipientes y conduciendo el cloro, acetato de alilo, el diluyente y el catalizador conjuntamente a través de los recipientes conectados en serie a una velocidad, de manera que después del último recipiente todo el cloro y prácticamente todo el acetato de alilo haya reaccionado.
- 15.
20. Sin embargo también se puede trabajar alimentando el cloro independientemente a cada recipiente individual. También se puede trabajar bombeando la fase líquida en un reactor de circuito y entonces agregar el cloro en forma continua. Terminada la reacción se puede separar el catalizador mecánicamente y reciclarle a la reacción.
- 25.
- El dicloroacetoxipropano se puede emplear como aditivo a los líquidos para taladradoras (vease patente US 2.815.323).

Ejemplo 1

30. a) Se impregnaron 45 g de  $Al_2O_3$  finamente moltu-



- rado con una granulometría de aproximadamente 5 a 50  $\mu$ , con una superficie específica de 260 a 280  $m^2/g$ , un radio de poros de 40 a 50  $\text{Å}$  y una porosidad de 0,6  $m^2/g$  con una solución de 5 g de  $\text{CoCl}_2$  anhidro, en 80 cc de metanol absoluto y el disolvente se eliminó por destilación a 60°C y 100 Torr. El catalizador húmedo se secó a 90°C y 250 Torr durante 12 horas en el armario secador de vacío.
5. b) En un matraz de tres cuellos de 500 cc de capacidad, con agitador gasificador, se presenta una solución de 40 g de acetato de alilo en 160 g de tetracloruro de carbono (correspondiente a 80 % en peso de tetracloruro de carbono) así como 20 g de catalizador finamente repartido obtenido según a) y, bajo fuerte agitación, se introduce cloro gaseoso. La temperatura de reacción se ajusta mediante refrigeración a 20°C. Después de 4 a 10 minutos ya no se recoge más cloro y la reacción ha terminado. La mezcla de reacción se analizó gascromatográficamente y mediante destilación fraccionada se descompuso en las diferentes fracciones. El acetato de alilo se reaccionó cuantitativamente. El rendimiento en dicloroacetoxipropano ascendió a 84,7 Mol-%.
10. 15. 20.

#### Ejemplo 2

- a) Se impregnó carbón activo finamente molturado "Carboraffin C" (Farbenfabriken Bayer AG) en una copa de vidrio de 1 litro de capacidad, bajo fuerte agitación, con un agitador magnético con una solución de los cloruros de metal anhidro mencionados en la tabla 1, en 100 cc de agua destilada, siendo recogida toda la solución por el carbón activo. Según la proporción en peso del cloruro
25. 30.

402244 - 8 -



metálico en el carbón activo (10, ó bien 5, o bién 1 parte en peso, vease la tabla 1) se emplearon 10, o bién 5, o bién 1 g de cloruro de metal por 90, o bién 95, o bién 99 g de carbón activo.

5. El catalizador húmedo se secó durante 12 horas a 100°C y 250 Torr en el armario secador de vacío.

b) Se emplearon cada vez 20 g de los catalizadores así obtenidos en la cloración como se ha descrito en el ejemplo 1b). Los rendimientos obtenidos se indican en la tabla 1.

10.

T A B L A 1

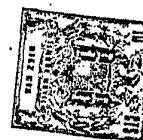
Catalizador	Rendimiento en dicloroacetoxipropeno mol-%
Carbón activo + 5 % en peso de $\text{CuCl}_2$	93,7
Carbón activo + 10% en peso de $\text{CuCl}_2$	93,3
Carbón activo + 5 % en peso de $\text{MnCl}_2$	96,0
Carbón activo + 10% en peso de $\text{MnCl}_2$	96,0
Carbón activo + 5 % en peso de $\text{FeCl}_3$	85,0
Carbón activo + 1 % en peso de $\text{CoCl}_2$	93,7
Carbón activo + 5 % en peso de $\text{CoCl}_2$	97,4
Carbón activo + 10% en peso de $\text{CoCl}_2$	96,1
Carbón activo + 5 % en peso de $\text{NiCl}_2$	93,0
Carbón activo + 10% en peso de $\text{NiCl}_2$	95,2
Carbón activo + 5 % en peso de $\text{PdCl}_2$	93,1
Carbón activo + 10% en peso de $\text{PdCl}_2$	89,8

Ejemplo 3

Según el ejemplo 2a se prepara un catalizador de soporte de 5 partes en peso de  $\text{MnCl}_2$  sobre carbón activo "Carboraffin" (Farbenfabriken Bayer AG). 20 g de este ca

402244

- 9 -



- talizador se emplean bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1b) para la cloración de acetato de alilo. Aquí se recuperó el catalizador sin embargo después de la reacción de 40 g de acetato de alilo mediante filtración y se volvió a emplear para una nueva reacción de 40 g de acetato de alilo para determinar así la dependencia del rendimiento en dicloroacetoxipropano de la duración de vida del catalizador. Los rendimientos en cada caso después de reciclar 8 veces el catalizador figuran en la tabla 2.
- 5.
- 10.

T A B L A 2

Número de reciclados	Rendimiento en dicloroacetoxipropano mol-%
0 (catalizador fresco)	95,5
1 (catalizador fresco)	92,3
2 (catalizador fresco)	94,7
3 (catalizador fresco)	95,7
4 (catalizador fresco)	93,0
5 (catalizador fresco)	92,0
6 (catalizador fresco)	92,0
7 (catalizador fresco)	92,2
8 (catalizador fresco)	92,5

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solici-
- 15.

402244

- 10 -



- tud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 30 de abril de 1971, bajo el número P 21 21 251.1, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
5. esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa  
tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI  
MIENTO PARA LA OBTENCION DE DICLOROACETOXIPROPANO; carac  
terizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de dicloroace  
toxipropano, caracterizado porque se hace reaccionar ace  
tato de alilo con cloro en fase líquida en presencia de  
catalizadores que contienen haluros de los metales del  
grupo secundario I, VII y/o VIII del sistema periódico.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca  
racterizado porque los haluros de metal se emplean sobre  
soportes.
20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y  
2, caracterizado porque dichos soportes se eligen de en  
tre ácido silícico, óxido de aluminio, silicatos de alu  
minio, dióxido de titanio, espinelas y carbón activo.
- 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
3, caracterizado porque los haluros de metal del grupo I,  
VII y VIII del sistema periódico son los cloruros.
25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
4, caracterizado porque los haluros de metal son elegidos  
de entre cloruro de cobre-II, cloruro de manganeso-II, clo  
ruro de cobalto-II y cloruro de níquel-II.
30. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
5, caracterizado porque el contenido en haluro de metal,  
referido al catalizador compuesto de haluro de metal y so

mte



porte, asciende de 0,1 a 50 % en peso.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la concentración del catalizador en la mezcla de reacción asciende de un 3 a un 30 % en peso.

10. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de como mínimo un 50 % en peso de un diluyente inerte, referido a la mezcla de acetato de alilo y diluyente.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el diluyente inerte es un hidrocarburo clorado.

15. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el diluyente es tetracloruro de carbono.

11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $150^{\circ}\text{C}$ .

20. 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y  $100^{\circ}\text{C}$ .

25. 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 10 y  $60^{\circ}\text{C}$ .

14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque los haluros de metal se impregnan sobre un soporte antes de su empleo en la reacción.

30. 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el catalizador se emplea en

mce

402244

- 12 -



una granulometría de 1 a 50  $\mu$ .

16ª.- Procedimiento para la obtención de dicloroacetoxipropano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

- 8 JUN. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACERO Y MODET

R. A. Firmado: J. Suarez Diaz

*José Suarez*

*ALC*