

411613



180 JUN 1972

Int. Cl.: C07F//A01N

NUMERO 411.613

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NITROKÉMIA IPARTELEPEK

RESIDENCIA: FUZFOGYARTELEP (HUNGRIA)

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION

DE N-ISOPROPIL- α -CLOROACETANILIDA PURA.

Prioridad: Patente húngara n.º NI-151 del 28-8-72
l.a.



411613 30 JUN 1970

1
5
10
15
20
25
30

El invento se refiere a la obtención de N-isopropil- α -cloroacetanilida pura, que es una importante sustancia herbicida y se emplea en la protección de las plantas.

La N-isopropil- α -cloroacetanilida (propacloro) adquiere en el último tiempo cada vez mayor importancia en el sector herbicida, debido a sus propiedades mas favorables en comparación con los demás herbicidas conocidos. En la síntesis de la N-isopropil- α -cloroacetanilida se parte de N-isopropilanilina y de una sustancia apropiada para su cloroacetilación.

En la bibliografía sobre patentes se ocupan algunas patentes, entre otras la patente estadounidense No 2.863.752, mas detalladamente de las N-alcohol-halogenacilanilidas. Para la obtención de tales compuestos se propone la reacción del cloruro ácido del ácido α -halogenoacético, con una anilina sustituida en el nitrógeno y presente en exceso, partiéndose ventajosamente de aminas secundarias. En la puesta en práctica de la reacción se utiliza un disolvente y, eventualmente, un agente fijador de ácidos, tal como hidróxido sódico, etc. El producto puede ser aislado desde la mezcla de la reacción mediante cristalización fraccionada. De este modo se puede resolver la síntesis de la N-isopropil- α -cloroacetanilida, partiendo para ello de isopropilanilina pura y cloruro de cloroacetilo. La reacción proporciona por lo general rendimientos débiles, que son sustancialmente mas bajos que los calculados estequiometricamente. Para mejorar el rendimiento de la síntesis o respectivamente hacer mas favorables las condiciones de la reacción, se han hecho por un lado esfuerzos para purificar en alto grado la N-isopropilanilina empleada y, por otro lado, se han hecho proposi-

411613



1 ciones encaminadas a evitar el trabajar con el cloruro de
cloroacetilo, tóxico y que requiere un gran cuidado desde el
punto de vista de su manejo.

5 Para la obtención de la N-isopropilanilina están
en uso procedimientos que, en su mayor parte, proporcionan
tan solo monoproductos. Así por ejemplo se obtiene la N-iso-
propilanilina a partir de anilina y acetona mediante hidro-
10 genación en presencia de un catalizador de platino. Para
elevar la selectividad de la reacción, se considera conve-
niente agregar alcoholes y éteres a la mezcla de la reacción.
Ahora bien, es evidente que la costosa reducción a través de
Bases de Schiff eleva mucho los costes de la sustancia básica
necesaria para la fabricación de la N-isopropil- α -cloroaceta-
15 nilida. Para mejorar el rendimiento en la reacción con clo-
ruro de cloroacetilo, no obstante, es preciso, de acuerdo
con la opinión técnica preponderante, emplear una sustancia
de partida tan pura, exenta de di-productos. Para la obten-
ción de la N-isopropil- α -cloroacetanilida, y a efectos de
20 facilitar la reacción y simplificar su manejo se propone ha-
cer reaccionar amina pura con una mezcla de ácido clorocar-
boxílico y PCl_3 , y así, por ejemplo, para la obtención de
N-isopropil - α -cloroacetanilida se emplea una mezcla de N-
isopropilanilina, PCl_3 y ácido monocloroacético, alcanzán-
25 dose como resultado final un rendimiento de aproximadamente
70%, con relación a la N-isopropilanilina pura. De acuerdo
con el estado actual de la técnica es evidente que por la;
calidad de los dos reactivos y mediante la variación de las
condiciones de la reacción, es posible influir tan solo en
30 medida pequeña no decisiva, tanto en el rendimiento, como
también en la calidad del producto, por lo que en la obtención

411613⁸⁰

JUN. 1960



1 de la N-isopropil- α -cloroacetanilida sigue siendo todavia
un problema no resuelto el seguir mejorando y aumentando
considerablemente el rendimiento y al mismo tiempo mejorar
la calidad del producto y reducir los costes de obtención.
5 Los ensayos de cromatografía de gases realizados en las
síntesis industriales conocidas han demostrado que la cali-
dad obtenible es de 88-92% de sustancia pura en el producto,
es decir, que la N-isopropil- α -cloroacetanilida terminada
está impurificada en un grado relativamente alto.

10 Se ha descubierto ante la natural sorpresa que el
rendimiento de la reacción entre la N-isopropilanilina y el
agente de la cloroacetilación puede ser mejorado considera-
blemente, si la reacción se lleva a cabo en presencia de diiso-
propilanilina.

15 El procedimiento conforme al invento para la ob-
tención de N-isopropil- α -cloroacetanilida, en el que se parte
de N-isopropilanilina y de un agente de cloroacetilación,
puede ser caracterizado por el hecho de que la reacción se
lleva a cabo en presencia de N-diisopropilanilina. La pre-
20 sencia de la N-diisopropilanilina origina la mejora del pro-
ducto obtenido y la elevación del rendimiento hasta al menos
90% del rendimiento teórico. Como agente de cloroacetilación
halla aplicación, de la manera en sí conocida, cloruro de
cloroacetilo o una mezcla de compuestos que todos juntos
25 forman este reactivo, tales como, por ejemplo, ácido cloroacé-
tico y PCl_3 . La clase del agente de cloroacetilación no tie-
ne importancia decisiva para la calidad del producto y el
rendimiento del procedimiento. Como disolventes hay que -
30 considerar disolventes no polares en la reacción, convenientemente
benzol, nafta disolvente o mezclas de xilol, así



411613

1 como también cualquier disolvente no polar que sea anhidro
e indiferente frente a los reactivos. La N-diisopropilanili-
na se emplea en una cantidad suficiente para fijar el ácido
5 restante en la mezcla de la reacción. La mezcla de la reac-
ción se somete a su acabado vertiéndola en agua después de
enfriada, con lo que la N-isopropil- α -cloroacetanilida se
acumula en una de las fases, mientras que el hidrocioruro de
N-diisopropilanilina se encuentra en la otra fase. Las impu-
rezas de carácter ácido se pueden extraer de la N-isopropil
10 - α -cloroacetanilida mediante lavado con agua o tratamiento
con sosa. Después de eliminado el disolvente mediante desti-
lación, queda un producto final muy puro. Eventualmente se
puede prescindir de destilar el disolvente, y emplear la so-
lución del producto directamente para formulaciones. La fa-
15 se acuosa se puede desechar o neutralizarse con una base, con
lo que la N-diisopropilanilina precipita como fase separada,
pudiendo o bien ser utilizada en esta forma, o bien destruir-
se por combustión. La mezcla de la N-isopropilanilina con
la N-diisopropilanilina necesaria para la puesta en práctica;
20 del procedimiento puede prepararse por uno cualquiera de los
procedimientos conocidos que proporcione mono y dialcoholani-
linas. Estos procedimientos se consideraban anteriormente
totalmente inapropiados para la obtención de N-isopropilanilina
pura, ya que la mono y la dialcoholanilina formadas al mismo
25 tiempo eran difíciles de separar, o incluso no podían ser
separadas, debido a sus similares propiedades químico-físicas,
tales como, por ejemplo, los puntos de fusión muy próximos
entre sí.

30 Para la preparación de la mezcla de N-isopropilani-
lina y N-diisopropilanilina puede hallar aplicación, por

411613



1 ejemplo, el siguiente procedimiento de analogía.

5 Anilina, junto con alcohol isopropílico presente en un exceso estequiométrico de aproximadamente 50%, es hecha pasar a unos 280°C y una velocidad de 1 - 2 m/minuto, sobre un catalizador a base de bauxita calcinada, siendo hecha reaccionar de este modo. Del producto de la reacción obtenido se extraen mediante destilación las sustancias de partida que no han reaccionado. El producto de la reacción consiste en una mezcla de aproximadamente 25% de N-diisopropilanilina y 75% de N-mono-isopropilanilina, y es apropiada como materia de partida para el procedimiento conforme al invento.

10 Como catalizador se puede emplear también ácido sulfúrico, en lugar de bauxita calcinada.

15 La reacción de la anilina con el halogenuro de alcoholo, llevada a cabo de la manera usual, proporciona un resultado similar.

20 El invento se basa en el conocimiento de que la reacción de la N-isopropilanilina con agentes de cloroacetilación discurre mucho mas facilmente y con mejor rendimiento si, en condiciones de la reacción por lo demas iguales, la mezcla de la reacción contiene durante la cloroacetilación N-diisopropilanilina para fijar el ácido restante. La ventaja de la N-diisopropilanilina estriba no solamente en que es obtenible de manera barata junto con la N-mono-isopropilanilina y está en disposición en cantidades suficientes, sino que además consiste otra ventaja en que es indiferente frente a los reactivos, sobre todo frente al agente de cloroacetilación, y no estorba el curso de la reacción, sino que lo favorece en alto grado. El curso de la reacción se ilustra

25

30

411613⁹⁰



1 por la ecuación de la reacción, a base de la hoja de fórmulas. Esta reacción puede por consiguiente, gracias a la presencia del di-producto producido junto con la N-isopropilani-
lina, ser aprovechada como reacción industrialmente valiosa,
5 cuyo curso es fomentado manifiestamente por el di-producto que, después de la reacción, puede ser separado fácilmente del producto pretendido, formado en forma extremadamente pura.

La ventaja del procedimiento conforme al invento radica por lo tanto en que la sustancia de partida es asequi-
10 ble por procedimientos mucho mas baratos que los que de otro modo serían necesarios para la reacción de mas arriba de acuerdo con el estado actual de la técnica, y en que la N-isopropilanilina puede ser hecha reaccionar casi sin pérdidas, para formar N-isopropil- α -cloroacetanilida.

15 El procedimiento conforme al invento será explicado en sus detalles a base de los siguientes ejemplos de realización.

EJEMPLO 1

20 135 g (1 ml) de N-isopropilanilina y 117 g (1 mol) de N-diisopropilanilina se vierten en un matraz dotado de agitador, termómetro, tubo de alimentación y refrigerador de reflujo, y se mezclan con 200 ml de benzol. Agitando constantemente y bajo refrigeración se agregan a 30°C 150 g (1,33 moles) de cloruro de cloroacetilo. Después de termina-
25 da la adición, se eleva la temperatura de la mezcla de la reacción lentamente hasta el punto de ebullición, y a esta temperatura se hierve durante dos horas en el refrigerador de reflujo. Seguidamente se enfría la mezcla de la reacción.

30 Después de enfriada, se vierte la mezcla de la reacción en 600 ml de agua, con lo que se forman dos fases.

411613



1 La fase superior contiene la N-isopropil- α -cloroacetanilida,
y la fase acuosa inferior, el hidrocloreuro de N-diisopropilani-
lina. De la fase superior se eliminan las impurezas de carac-
ter ácido mediante lavado con agua. Después de destilado el
5 benzol, se obtienen 192 g de N-isopropil- α -cloroacetanilida.

Rendimiento: 90,9 %

Pureza: 96 %

Punto de fusión: 78-80°C.

10 La fase acuosa inferior se neutraliza con lejía
sódica acuosa al 40 %, con lo que precipita como fase sepa-
rada la N-diisopropilanilina liberada, que se separa y pue-
de eventualmente ser destruida mediante combustión.

15 Se repite el procedimiento conforme al ejemplo 1,
con la diferencia de que se emplea nafta disolvente en lugar
de benzol. En el acabado, la solución obtenida después de
eliminadas las impurezas es aprovechada directamente para
formulaciones. Esto tiene la ventaja de que se reduce el nú-
mero de manipulaciones necesarias y de los dispositivos pre-
cisos.

20

EJEMPLO 2

135 g (1 mol) de N-isopropilanilina y 177 g (1 mol)
de N-diisopropilanilina se vierten en un matraz provisto de
agitador, tubo de alimentación, refrigerador de reflujo y
termómetro. La temperatura se ajusta a 40°C, y entonces se
25 agregan, agitando y refrigerando, 100 g (1,05 moles) de áci-
do monocloroacético y 55 g (0,4 moles) de PCl_3 a un ritmo
tal, que la temperatura permanezca constantemente a 40°C.
Después de agitar durante una hora, se calienta hasta 110°C,
y la mezcla de la reacción se mantiene durante dos horas a
30 esta temperatura. Después de enfriar hasta 80°C, se vierte

411613



1 la mezcla de la reacción en 600 ml de agua. La N-isopropil-
α-cloroacetanilida precipita en forma de fase oleaginosa in-
ferior, mientras que la solución acuosa de N-diisopropilani-
lina forma la fase superior.

5 Después de separadas las fases, se disuelve la fase
inferior en bencol, se lava con agua hasta neutralizarla, y
se expulsa el bencol mediante destilación. Se obtienen 190
g de N-isopropil-α-cloroacetanilida.

Rendimiento: 90 %
Punto de fusión: 78-80°C.

10

La N-diisopropilanilina existente en la fase acuo-
sa se prepara de la manera descrita en el ejemplo 1.

15

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 2.
con la diferencia de que en el acabado no se emplea bencol,
sino que el producto presente en forma de la fusión se la-
mina después de lavado con agua y de neutralizado.

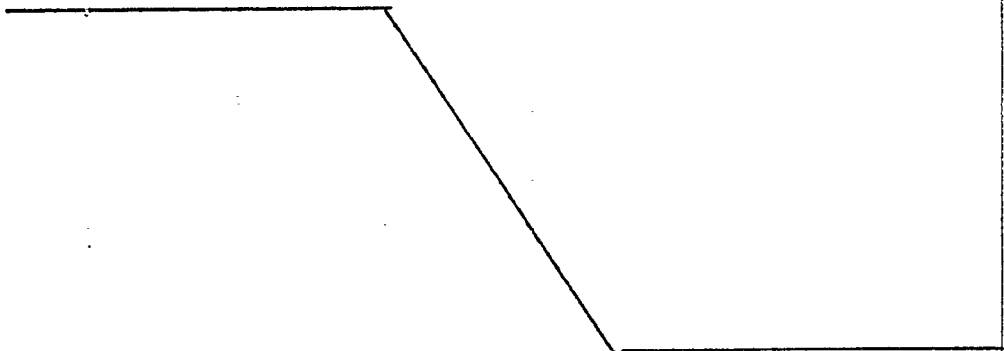
EJEMPLO 3

20

El procedimiento conforme al ejemplo 2 se repite
en forma que se parte de 135 g (1 mol) de N-isopropilanilina
y 88 g (0,5 moles) de N-diisopropilanilina, manteniéndose la
mezcla de la reacción durante 6 horas a 110°C. El rendimien-
to y pureza del producto se corresponden con los valores
indicados en el ejemplo 2.

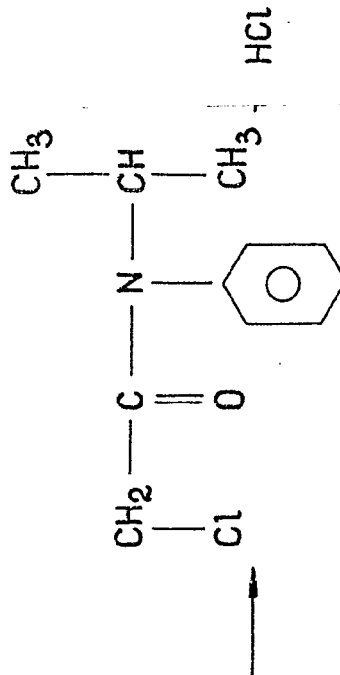
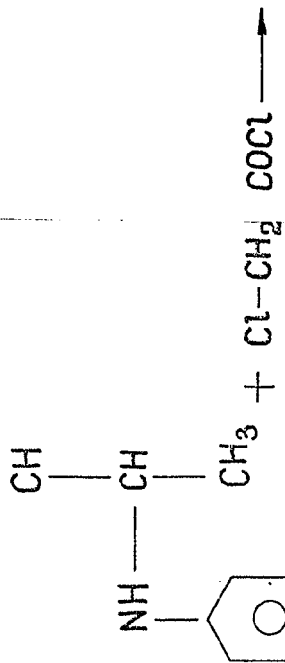
25

30



411613

411613



1

5

10

15

20

25

30

411613

1

5

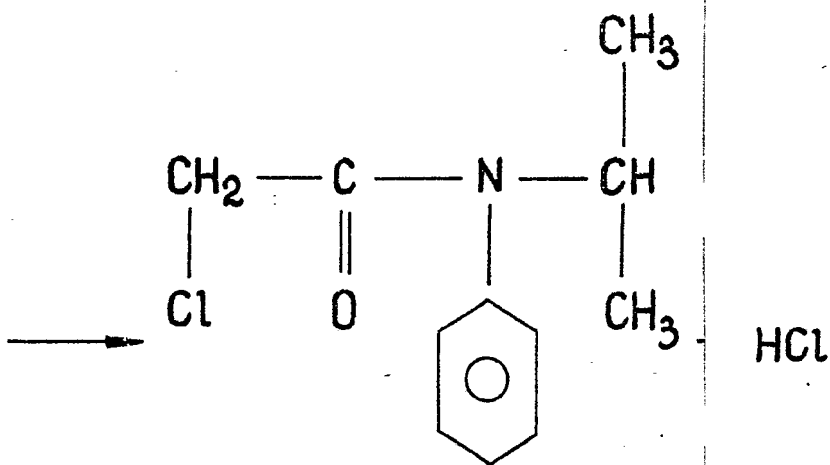
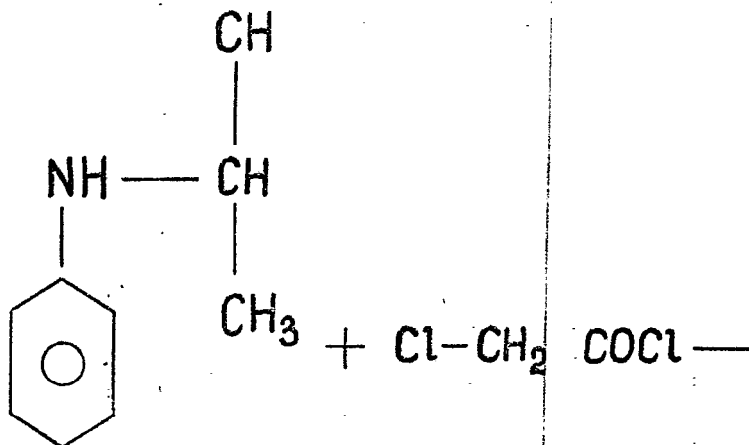
10

15

20

25

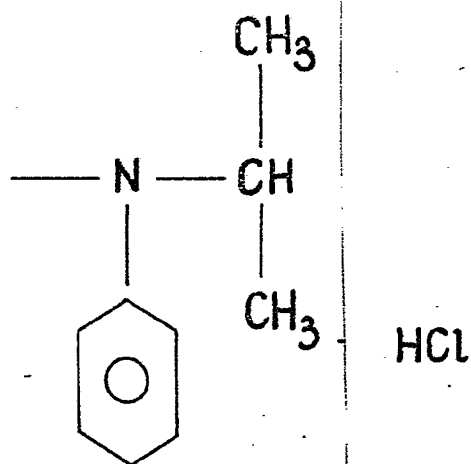
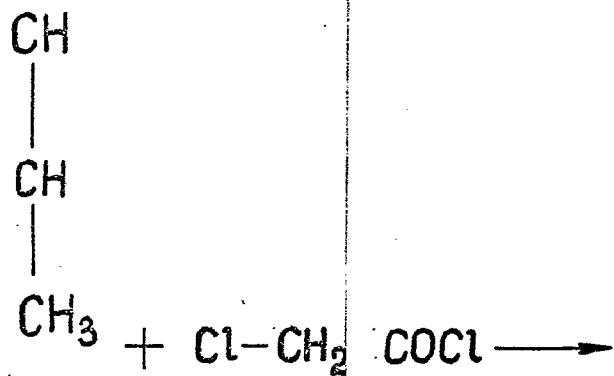
30





613

411613



30 JUN 1954



411613

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la obtención de N-isopropil-~~o~~-cloroacetanilida pura mediante la reacción de N-isopropilanilina con un agente de cloroacetilación, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de N-diisopropilanilina.

10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en agente disolvente orgánico no polar.

15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la N-diisopropilanilina se utiliza en una cantidad suficiente para fijar el ácido restante en el medio de la reacción.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque como disolvente orgánico, no polar, se emplea benzol, nafta disolvente o una mezcla de xiloles.

20 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de la reacción se divide en dos fases después de la reacción y de la adición de agua.

25 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque se extraen las impurezas de caracter ácido contenidas en la fase orgánica.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque las impurezas de caracter ácido se extraen mediante lavado con agua o mediante tratamiento con sosa.

411613

30



1

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE N-ISOPROPIL- α -CLOROACETANILIDA PURA.

5

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

Madrid, 14 de febrero de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.p.

10

15

20

25

30