

431616

-5 DIC. 1974

P.- 58.939

10353-803

Kb/Hcs

Int. Cl.º: C07c/A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

A nombre de 1) ESZAKMAGYARORSZAGI VEGYMUVEK y
2) NOVENYVEDELMI KUTATO INTÉZET

entidades húngaras

establecidas en 1) Sajóbáony, Hungría

2) Hermann Ottó ut 15, Budapest II, Hungría

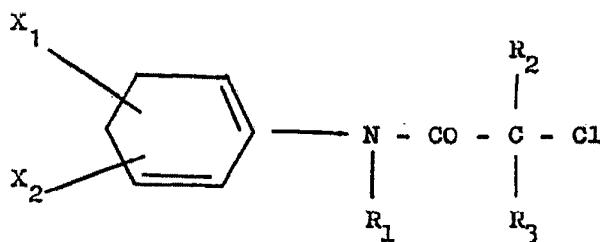
por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CLOROACILANILIDAS
SUSTITUIDAS"

(Clase Internacional C07c)

29.11.74

- 1 -

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para preparar cloroacilanilidas sustituidas de fórmula general I:



10 donde R_1 es un grupo fenilo o un grupo alcoholo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, R_2 es un átomo de hidrógeno o de halógeno, R_3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, X_1 es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo metilo, y X_2
15 puede ser un átomo de hidrógeno o de halógeno, o también un grupo metilo.

20 Las halogenoacetanilidas de fórmula general I tienen un efecto fitotóxico, y algunas de ellas son conocidas como pesticidas activos. Hasta ahora se han preparado halogenoacilanilidas N-sustituidas por acilación de la anilina sustituida convenientemente, en un disolvente orgánico, en medio alcalino muy enfriado, con un halogenuro de ácido carboxílico (por ejemplo, el cloruro de ácido) o con un anhídrido de ácido halogenocarboxílico (por ejemplo, según las patentes de los EE.UU. nº 2.836.752 y

25
29.11.74

3.268.584; J. Obs. Chim. 35.834 - 6/1965). Según la patente de los EE.UU. nº 3.268.584 (Monsanto - 1966) se prepara en la primera etapa el halogenuro de ácido (cloruro de ácido) a partir del ácido cloroacético, y luego se hace reaccionar el cloruro de ácido con la anilina sustituida correspondiente, en un disolvente orgánico, en presencia de un agente alcalino y de agua, al tiempo que se enfría por debajo de 0°C. Al final de la reacción se extrae el producto, se elimina el disolvente por destilación, y se purifica el producto por cristalización.

Sin embargo, con el procedimiento según la invención, se preparan las halogenoacilanilidas sustituidas directamente a partir del ácido clorocarboxílico y de la anilina sustituida convenientemente; se hacen reaccionar estos dos últimos productos en presencia de tricloruro de fósforo a una temperatura de aproximadamente 100°C. Tras eliminar por destilación el tricloruro de fósforo en exceso, y lavar el residuo con agua, se obtiene un producto conveniente como pesticida.

El nuevo procedimiento según la invención presenta ventajas tecnológicas y económicas importantes respecto a los procedimientos clásicos. Una de las ventajas principales es que los ácidos clorocarboxílicos (ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido α -cloropropiónico, ácido α -clorobutírico, etc) son más baratos que los cloruros

de ácido correspondientes que permiten obtener; además, es mucho más fácil procurárselos; el tricloruro de fósforo es un producto mineral extremadamente barato que se prepara fácilmente a escala industrial; y que se obtiene fácilmente en el comercio.

5

Si se consideran las materias primas utilizadas en ciertos procedimientos clásicos, se observa que el cloruro de cloroacetilo tiene una tensión de vapor elevada a la temperatura ambiente; es muy tóxico, se hidroliza rápidamente con la humedad, y en consecuencia es fuertemente corrosivo. Igualmente, el anhídrido del ácido cloroacético es un compuesto muy volátil y muy tóxico.

10

Los ácidos clorocarboxílicos que constituyen las materias primas del procedimiento según la invención son, por el contrario, fáciles de almacenar y manipular; son sólidos a la temperatura ambiente, y su manipulación no lleva consigo ningún riesgo.

15

La utilización del procedimiento según la invención suprime la etapa de preparación y aislamiento del producto intermedio, que es el cloruro del ácido halógeno carboxílico; además, no se necesita ni disolvente orgánico ni agente alcalino, ni enfriar a baja temperatura. Por tanto, la técnica de preparación de los compuestos de fórmula general I ha resultado claramente más sencilla que con los procedimientos clásicos. Se efectúa la reacción a presión normal, a una temperatura comprendida entre 80°C, de prefe-

20

25

29.11.74

5 rencia 100°C, y el punto de ebullición de la mezcla de reacción; se trabaja por calentamiento a reflujo. Cerrando la cámara de reacción, se mantiene el tricloruro de fósforo al abrigo de la humedad, y se forma al mismo tiempo ácido clorhídrico gaseoso puro que se puede recuperar.

Se disuelven por lavado con agua las materias primas que no han reaccionado, así como el ácido fosforoso obtenido en el curso de la reacción, y el producto bruto obtenido tiene un color claro y es relativamente puro.

10 Además de la técnica claramente simplificada y del coste reducido de las materias primas, el procedimiento de la invención tiene un rendimiento superior al de acilación con anhídridos.

15 En los ejemplos no limitativos siguientes las temperaturas se expresan en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Preparación de N-isopropilcloroacetanilida

20 Se añaden gota a gota a 65°C, con agitación, 13,7 g de tricloruro de fósforo (0,1 moles) a 20 g (0,21 moles) de ácido monocloroacético. Se añaden al mismo tiempo, pero por separado, 27 g (0,2 moles) de N-isopropilani-
lina. Luego se agita la mezcla de reacción a 100-110°C durante 3 horas; se elimina por destilación el tricloruro de fósforo en exceso, mediante una bomba de vacío; se enfría el residuo a 80°C, y se vierte en agua a 80°C, agi-

25
29.11.74

tando enérgicamente; se continúa la agitación hasta que se separa un precipitado en la mezcla. Se filtra este último, se lava con agua y se seca. El punto de fusión del producto bruto cristalizado, de color amarillo paja (peso 35,5 g) es de 70°C. Se obtienen 34 g del producto puro, tras cristalización en hexanol; su punto de fusión es de 80°C. El rendimiento es del 77% del teórico.

Análisis:

Calculado en % : Cl 16,74

Hallado en % : Cl 16,7

EJEMPLO 2

Preparación de N-metilcloroacetanilida

Se añaden gota a gota, agitando y enfriando, 2,1 ml (0,0235 moles) de tricloruro de fósforo a 5 g (0,047 moles) de N-metilanilina. Se añaden al precipitado blanco 4,4 g (0,047 moles) de ácido monocloroacético, y se mantiene la mezcla de reacción durante 1 hora y media a 100°C. Se añaden 20 ml de agua, se calienta la mezcla hasta 80°C y se agita hasta formación de un precipitado en el curso del enfriamiento. Se separa el precipitado por filtración, se lava con agua, se calienta a 80°C y se seca al aire. Se obtienen 6,4 g de un producto bruto cuyo punto de fusión es de 66°C. Tras recristalización en isopropanol, se obtienen 6,0 g del producto puro, cuyo punto de fusión es de 70°C y el rendimiento del 70% del teórico.

29.11.74

Análisis:

Calculado en %: Cl 19,40

Hallado en %: Cl 19,4

EJEMPLO 3

5

Preparación de N-metildicloroacetanilida

Se añaden gota a gota 2,1 ml (0,02535 moles) de tricloruro de fósforo a 5 g (0,047 moles) de N-metilani-
nilina, después se añaden 6,0 g de ácido dicloroacético, y se mantiene la mezcla de reacción a 100°C durante 75 mi-
10 nutos. Se añaden 20 ml de agua, se calienta la mezcla a 80°C, y luego se deja enfriar agitando.

Se separa el precipitado por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtienen 8,7 g de un produc-
to bruto blanco cristalizado, de punto de fusión 60°C.

15

Por recristalización en isopropanol se obtienen 8,1 g del producto puro, cuyo punto de fusión es de 69°C, y el rendimiento el 79% del teórico.

Análisis:

Calculado en %: Cl 32,59

20

Hallado en %: Cl 32,7

EJEMPLO 4

Preparación de N-isopropil-2-clorobutirilani-
lida

25

Se añaden 1,08 ml (0,0122 moles) de tricloruro de fósforo a 2,5 g (0,0185 moles) de N-isopropilanilina en 10 ml de benceno anhidro; se añaden luego 2,26 g (0,0185

moles) de ácido α -clorobutírico. Se calienta la mezcla de reacción en un baño de aceite a 120°C; se trabaja a reflujo durante 3 horas; se separa luego el disolvente por destilación bajo vacío, y se vierte el residuo en agua. Se agita la mezcla hasta separación de un producto aceitoso. Se separa el producto por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtienen 3,2 g del producto bruto. Tras recristalización de este último en una mezcla de metanol y agua, se obtienen 2,88 g de un producto puro cuyo punto de fusión es de 53°C, y el rendimiento el 65% del teórico.

Análisis:

Calculado en %: Cl 14,96

Hallado en %: Cl 15,0

EJEMPLO 5

15 Preparación de N-fenildicloroacetamida

Se añaden a una solución de 6 g (0,0355 moles) de difenilamina (N-fenilanilina), en 15 ml de benceno anhidro, 2,2 ml de tricloruro de fósforo y 4,7 g (0,0335 moles) de ácido dicloroacético. Se deja hervir a reflujo la mezcla de reacción durante 4,5 horas, se separa el benceno por destilación bajo vacío, se pone el residuo en suspensión en agua, se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtienen 6,5 g de un producto bruto de color amarillo claro. Tras recristalización en etanol se obtienen 6,15 g de un producto puro de punto de fusión 78-79°C. Su rendimiento

25
29.11.74

to es del 62% del teórico.

Análisis:

Calculado en %: Cl 25,90

Hallado en %: Cl 26,0

5

EJEMPLO 6

Preparación de N-metil-N-p-clorofenilcloroacetamida

10

Se añaden a 5,6 g (0,0396 moles) de una solución de N-metil-p-cloroanilina en 20 ml de benceno anhidro 2,7 g (0,0198 moles) de tricloruro de fósforo y 3,8 g (0,04 moles) de ácido monocloroacético. Se deja hervir la mezcla a reflujo durante 4 horas; se separa luego el disolvente por destilación bajo vacío, se calienta el residuo con 25 ml de agua a 80°C, y luego se deja enfriar agitando

15

enérgicamente. Se separa el producto por filtración, se lava luego con agua y se seca. Se obtienen 6,6 g de un producto bruto. Tras recristalización en etanol se obtienen 6,35 g de un producto puro de punto de fusión 168°C, y de rendimiento 74% del teórico.

20

Análisis:

Calculado en %: Cl 32,75

Hallado en %: Cl 32,7

EJEMPLO 7

Preparación de N-3'-dimetilcloroacetanilida

25

Se disuelven en 15 ml de benceno anhidro 4,2 g

29.11.74

(0,0346 moles) de N-metil-m-toluidina. Se añaden 2,37 g (0,0173 moles) de tricloruro de fósforo y 3,32 g (0,0346 moles) de ácido monocloroacético.

5 Se deja hervir la mezcla de reacción a reflujo durante 2 horas, se vierte luego en 20 ml de agua a 80°C, y se deja enfriar mientras se agita enérgicamente. Se obtienen 5,05 g de un producto bruto. Tras recristalización en alcohol se obtienen 4,76 g de un producto puro de punto de fusión 71°C, y rendimiento 70% del teórico.

10 Análisis:

Calculado en %: Cl 18,02

Hallado en %: Cl 18,1

15

REIVINDICACIONES

20

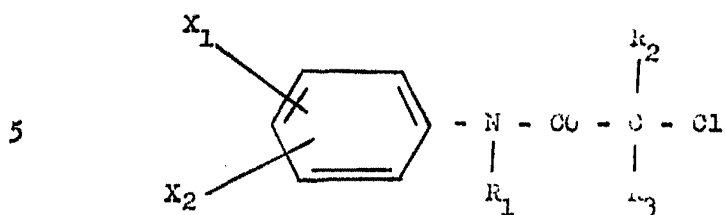
Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª - Procedimiento de preparación de cloroaci

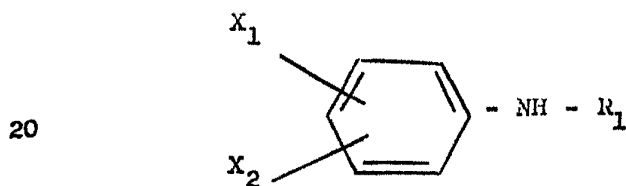
29.11.74

lanilidas sustituidas de fórmula general I:

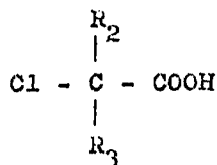


10 donde R_1 es un grupo fenilo o un grupo alcoholo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, R_2 es un átomo de hidrógeno o de halógeno, R_3 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, X_1 es un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo metilo, y X_2 puede ser un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo

15 metilo, caracterizado por el hecho de que se acila bajo condiciones anhidras, en presencia de tricloruro de fósforo, una anilina sustituida de fórmula general II:



con un ácido clorocarboxílico de fórmula general III:



25

29.11.74

donde R_1 , R_2 , R_3 , X_1 y X_2 tienen los mismos significados que más arriba.

5 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa la acilación a una temperatura comprendida entre 80°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

10 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa la acilación a una temperatura comprendida entre 100°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción.

4ª - PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CLOROACILANILIDAS SUSTITUIDAS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

-5 DIC. 1974

P. A.

Oscar de Elizaburu
Per Foz

20

25

29.11.74

J.E.P.