

25 ABR 1975

436943

P.- 60.137

Case 3230.29

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. CO7C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

con domicilio en Park 80 Plaza West-One, Saddle Brook,
Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de
América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
2,3-DIBROMO-1-PROPANOL"
(Clase Internacional CO7C)

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de 2,3-dibromo-1-propanol.

El fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), que es un agente incombustible valioso para las materias textiles y para diversas resinas, se prepara generalmente por reacción del 2,3-dibromo-1-propanol con oxiclорuro de fósforo. Para evitar la formación de subproductos indeseables de esta reacción, es necesario que el 2,3-dibromo-1-propanol que está esterificado contenga muy pequeñas cantidades de 1,2,3-tribromopropano y otras impurezas volátiles.

El 2,3-dibromo-1-propanol se prepara fácilmente por bromación del alcohol alílico. Sin embargo, esta bromación está acompañada generalmente por reacciones secundarias que conducen a la formación del 1,2,3-tribromopropano, bromuro de alilo, 1,2-dibromopropano y 1,3-dibromo-2-propanol.

Puesto que es difícil y costoso separar los subproductos de la reacción del 2,3-dibromo-1-propanol, se han hecho intentos para desarrollar procedimientos que produzcan una cantidad máxima de 2,3-dibromo-1-propanol y una cantidad mínima de 1,2,3-tribromopropano y otros subproductos de la reacción. Los procedimientos discontinuos descritos en la técnica anterior implican la reacción de bromo con alcohol alílico en ausencia de un disolvente o en presencia de una pequeña cantidad de un disolvente. Estos pro-

cedimientos no son satisfactorios porque dan rendimientos relativamente bajos de productos que contienen más del 10% de 1,2,3-tribromopropano. En la patente de los Estados Unidos de América N° 3.268.597, de Clemons y otros se describe un procedimiento continuo para la bromación del alcohol alílico en presencia de 2,3-dibromo-1-propanol. El producto de este procedimiento, que se obtuvo con rendimientos de aproximadamente 78% a 86%, contiene de 2% a 5% de 1,2,3-tribromopropano. Otro procedimiento continuo para la producción de 2,3-dibromo-1-propanol, que fue descrito por Jenkner y otros en la patente de los Estados Unidos de América N° 3.378.593, requiere la adición de bromo a una mezcla de alcohol alílico y 2,3-dibromo-1-propanol y proporciona un producto que contiene aproximadamente 5% de impurezas de bajo punto de ebullición.

De acuerdo con este invento, se ha desarrollado un procedimiento para la obtención de 2,3-dibromo-1-propanol de excelente calidad con altos rendimientos. Este procedimiento, que se lleva a cabo preferiblemente de forma continua, es sencillo y económico desde el punto de vista del equipo, material y costes de trabajo y puede llevarse a cabo en un único recipiente con una alta producción. Este procedimiento supera las dificultades de los procedimientos de la técnica anterior porque suprime las reacciones secundarias y la formación de subproductos no desea-

bles.

En la práctica del procedimiento de este invento en una forma continua, se añaden simultáneamente y de forma continua bromo y alcohol alílico en las cantidades de aproximadamente 0,95 moles a 1,05 moles de bromo por cada mol de alcohol alílico a un recipiente que contiene un medio de reacción que es inmiscible con 2,3-dibromo-1-propanol e inerte para el bromo y el 2,3-dibromo-1-propanol que se forma se separa continuamente del recipiente de reacción.

Durante la bromación del alcohol alílico, la mezcla de reacción se agita vigorosamente y se mantiene a una temperatura en el intervalo de -10°C a 60°C y preferiblemente en el intervalo de 10°C a 40°C .

El bromo y el alcohol alílico que se añaden al medio de reacción reaccionan rápidamente para formar 2,3-dibromo-1-propanol. Poco después se inicia la adición de bromo y alcohol alílico, la mezcla de reacción se separa en dos fases. La fase inferior comprende 2,3-dibromo-1-propanol y la fase superior comprende el medio de reacción. A medida que transcurre la adición de bromo y alcohol alílico, las cantidades adicionales de la capa inferior de 2,3-dibromo-1-propanol que se forman se separan del recipiente de reacción. Debido a que la capa de producto se separa continuamente a aproximadamente la velocidad a la que

se forma, puede emplearse un pequeño recipiente de reacción para producir grandes cantidades de 2,3-dibromo-1-propanol.

5 El producto bruto que se separa del recipiente de reacción se calienta a presión inferior a la atmosférica para separar de él las pequeñas cantidades del medio de reacción y las impurezas de bajo punto de fusión que contiene. Después de la separación de los productos de bajo punto de ebullición el producto deseado se recoge en forma de un destilado de al menos 99,5% y en muchos casos el 10 99,7% o más de 2,3-dibromo-1-propanol. Puede emplearse sin purificación adicional en la producción de fosfato de tris(2,3-dibromopropilo).

15 El medio de reacción en el cual se efectúa la bromación del alcohol alílico es un líquido que es inmiscible con el 2,3-dibromo-1-propanol e inerte para el bromo. El medio puede ser, por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono y preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de estos hidrocarburos son propano, butano, pentano, hexano, octano, decano, dodecano, 2,2-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 20 3,3-dimetilhexano y 2,2,5-trimetilhexano. Puede emplearse como medio de reacción un solo hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos. Entre las mezclas útiles de hidrocarburos se 25 encuentran las fracciones de petróleo tales como nafta VMP

y los alcoholes minerales.

La cantidad empleada del medio de reacción es la que impartirá la fluidez deseada a la mezcla de reacción y al mismo tiempo mejorará sus características de transferencia de calor de modo que el calor desprendido pueda eliminarse rápidamente y la reacción pueda llevarse a cabo a una temperatura a la que tenga lugar muy poca formación de subproductos.

Durante el curso de la reacción, se separan generalmente pequeñas cantidades del medio desde el recipiente de reacción junto con el producto bruto. La pérdida del medio de este modo, puede recuperarse cuando el producto bruto se calienta a presión inferior a la atmosférica para separar de él las impurezas de bajo punto de ebullición. El medio de reacción recuperado puede devolverse al recipiente de reacción junto con la cantidad de medio de nueva aportación que se requiera para sustituir la pérdida durante la separación del producto. Alternativamente, el medio recuperado puede desecharse y emplearse medio de nueva aportación para llevar al nivel deseado la cantidad de medio en el recipiente de reacción.

Aunque el procedimiento de este invento se lleva a cabo general y preferiblemente de forma continua, también puede llevarse a cabo en forma de un procedimiento discontinuo o por tandas. En el modo discontinuo de operación, se añaden aproximadamente cantidades equimolares de alcohol alí-

lico y bromo a un medio de reacción que es inmisible con 2,3-dibromo-1-propanol. La mezcla de reacción se separa en dos fases y la inferior, la fase que contiene el producto se separa y luego se calienta para eliminar de ella las impurezas de bajo punto de ebullición. La fase superior puede emplearse, si se desea, como medio de reacción en la preparación de una cantidad adicional de 2,3-dibromo-1-propanol.

El invento se ilustra además por los Ejemplos siguientes.

10

EJEMPLO 1

Se llevó a cabo la preparación de 2,3-dibromo-1-propanol en un recipiente de reacción provisto de camisa exterior, equipado con un termómetro, un agitador y tres embudos de goteo. El recipiente tenía una salida por el fondo unida a por una pequeña cámara (aproximadamente 5 cc). Durante la reacción de bromación, se hizo circular agua de hielo por la camisa del recipiente de reacción y la mezcla de reacción se agitó vigorosamente.

20

Se cargaron cien gramos de n-hexano en el recipiente de reacción. Luego, durante un período de 2,5-horas, se añadieron simultánea y continuamente 1600 gramos (10,01 moles; 520 cc) de bromo y 600 gramos (10,33 moles; 700 cc) de

25

alcohol alílico en la proporción de 1345 partes en volumen de alcohol alílico por parte en volumen de bromo mientras que la mezcla de reacción se agitó vigorosamente y se mantuvo a 20°-30°C.

5 La mezcla de reacción se volvió turbia poco después de comenzar la adición de los reaccionantes y pronto apareció una pequeña cantidad de una fase inferior inmiscible con hexano en la cámara que conduce a la salida del fondo del recipiente de reacción. La fase inferior, que comprendía 2,3-dibromo-1-propanol crudo, se separó continuamente a una velocidad tal que la superficie de contacto entre la fase de hexano y la fase inmiscible con el hexano permanecía en la cámara. Cuando se completó la adición del alcohol alílico y el bromo, se habían separado 2240 gramos de 2,3-
10 -dibromo-1-propanol bruto del recipiente de reacción y permanecían en él 55 gramos de la capa de hexano.

15 El dibromopropanol bruto se destiló a presión inferior a la atmosférica en presencia de una pequeña cantidad de cenizas sódicas secas. Después que se hubieron separado el hexano y los otros materiales de bajo punto de ebullición, se obtuvieron 1865 gramos (rendimiento del 85,6%) del 2,3-dibromo-1-propanol como fracción principal. El producto mostró por cromatografía de gases que contenía 99,7% de 2,3-dibromo-1-propanol y 0,2% de 1,2,3-tribromopropano.
20
25

EJEMPLO 2

5 A 150 gramos (225 cc) de n-hexano en el recipiente de reacción descrito en el Ejemplo 1 se añadieron simultánea y continuamente 4000 gramos (25,03 moles) de bromo y 1515 gramos (26,08 moles) de alcohol alílico en la proporción de 1,35 partes en volumen de alcohol alílico por cada parte en volumen de bromo. Durante la adición de bromo y alcohol alílico, que requería 6 horas, la mezcla de reacción se mantuvo a 20-30°C. La fase inferior, inmiscible con hexano que se formó se separó continuamente por la salida del fondo, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Cuando se hubo añadido aproximadamente el 80% del bromo y del alcohol alílico, se añadieron a la mezcla de reacción 33,5 10 gramos adicionales (50 cc) de n-hexano.

15 Cuando se completó la adición de los reaccionantes, se habían separado 5630 gramos de 2,3-dibromo-1-propanol bruto del recipiente de reacción y quedaban en él 77 gramos de la capa de hexano.

20 Una parte alícuota de 1450 gramos (6,44 moles) del 2,3-dibromo-1-propanol bruto se destiló a presión inferior a la atmosférica en presencia de una pequeña cantidad de cenizas sódicas secas. Después que se hubieron separado el hexano y los otros materiales de bajo punto de ebullición, se obtuvieron 1194 gramos (5,48 moles; rendimiento 25

del 85,1%) de 2,3-dibromo-1-propanol como fracción principal. El producto mostró por cromatografía de gases que contenía 99,7% de 2,3-dibromo-1-propanol y 0,1% de 1,2,3-tribromopropano.

5

EJEMPLO 3

Empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 1600 gramos (10,01 moles) de bromo y 600 gramos (10,33 moles) de alcohol alílico se añadieron simultánea y continuamente a 100 gramos de n-heptano. La mezcla de reacción se mantuvo a 20-30°C durante un período de adición de 2,75 horas. La capa inferior inmisible en heptano que se formó, se separó continuamente del recipiente de reacción, como se ha descrito en el Ejemplo 1.

10
15

Cuando se completó la adición de los reaccionantes, se habían separado 2223 gramos de 2,3-dibromo-1-propanol bruto del recipiente de reacción y quedaban en él 61,6 gramos de la capa de heptano.

20

Una parte alícuota de 1366 gramos, que representaba 6,15 moles de bromo, se destiló a presión inferior a la atmosférica en presencia de una pequeña cantidad de cenizas sódicas secas. Después que se habían separado el heptano y los otros materiales de bajo punto de ebullición, se obtuvieron 1157 gramos (5,31 moles) de 2,3-dibromo-1-pro

25

panol como fracción principal.

El producto, que se obtuvo con un rendimiento del 86,3%, mostró por cromatografía de gases que contenía 99,9% de 2,3-dibromo-1-propanol y menos de 0,05% de 1,2,3-tribromopropano.

5

EJEMPLO 4

Empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 1600 gramos (10,01 moles) de bromo y 600 gramos (10,33 moles) de alcohol alílico se añadieron simultánea y continuamente a 100 gramos de alcoholes minerales, que tenían un intervalo de ebullición de 165-192,5°C y que contenían menos del 8% de compuestos aromáticos. La adición tuvo lugar durante un período de 2,25 horas durante el cual la mezcla de reacción se agitó y se mantuvo a 25-35°C. La capa inferior que se formó, inmisible en los alcoholes minerales se separó continuamente del recipiente de reacción, como se ha descrito en el Ejemplo 1.

10

15

20

Cuando se completó la adición de los reaccionantes, se habían separado 2232 gramos de 2,3-dibromo-1-propanol bruto del recipiente de reacción y quedaban en él 70,5 gramos de alcoholes minerales.

25

Una parte alícuota de 1326 gramos, que representaba 5,95 moles de bromo, se destiló a presión inferior a

la atmosférica en presencia de una pequeña cantidad de cenizas sódicas secas. Se obtuvieron 1117 gramos (5,126 moles; rendimiento del 86,2%) de 2,3-dibromo-1-propanol como fracción principal. El producto mostró por cromatografía de gases que contenía 99,9% de 2,3-dibromo-1-propanol y menos de 0,05% de 1,2,3-tribromopropano.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 13 de Mayo de 1974, bajo el número 469.353, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la obtención de 2,3-dibromo-1-propanol que comprende poner en contacto alcohol alílico con una cantidad aproximadamente equimolar de bromo a una temperatura entre -10°C y 60°C y en presencia de

un medio de reacción que comprende un líquido que es inmiscible con 2,3-dibromo-1-propanol e inerte para el bromo, y después de lo cual separar el 2,3-dibromo-1-propanol de dicho medio de reacción.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el medio de reacción comprende un hidrocarburo alifático saturado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono.

 3ª.- Un procedimiento mejorado para la obtención
10 continua de 2,3-dibromo-1-propanol en el que se añaden simultánea y continuamente alcohol alílico y bromo en cantidades aproximadamente equimolares, a un recipiente de reacción, que contiene un medio de reacción mientras que la temperatura del medio de reacción se mantiene entre -10°C y 60°C, y el 2,3-dibromo-1-propanol se separa continuamente
15 del recipiente de reacción, en el que la mejora comprende añadir alcohol alílico y bromo al medio de reacción que comprende un líquido que es inmiscible con 2,3-dibromo-1-propanol e inerte para el bromo.

 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
20 en el que el medio de reacción comprende un hidrocarburo alifático saturado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono.

 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el medio de reacción comprende un hidrocarburo alifático saturado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,

en el que el medio de reacción es hexano.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
en el que el medio de reacción es heptano.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
en el que el medio de reacción está constituido por alco-
holes minerales.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
en el que la temperatura del medio de reacción se mantiene
entre 10°C y 40°C.

10 10ª.- Un procedimiento para la obtención de 2,3-di
bromo-1-propanol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante
cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 25 ABR. 1975

P.A. Oscar de Elzaburu
For Poder

23.4.75

MTP/.