

439392

PATENTE DE INVENCION

Incl. Cl.:	C07C
------------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

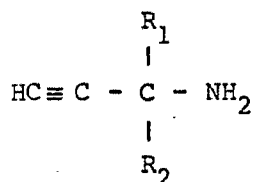
"PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE PROPARGIL AMINAS"

Solicitante: ANIC S.p.A.,

sociedad anónima italiana, establecida en
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 24789 A/74,
depositada en Italia
en 4 de Julio de 1974.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de propargil aminas de la fórmula general



5 donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno o radicales alquilos, arilos o cicloalifáticos.

El procedimiento según la invención consiste en la cloración del correspondiente alcohol propargílico y la subsiguiente reacción del producto así obtenido con amoníaco
10 líquido bajo presión.

La síntesis de 3-amino-3-metil-1-butino, hasta ahora seguida, emplea, como substrato, 3-metil-3-ol-1-butino, el cual es clorado mediante ácido clorhídrico concentrado, en presencia de $CaCl_2$ y $CuCl/Cu$, proporcionando 3-cloro-3-
15 metil-1-butino. La aminación de haluro se efectúa mediante amina sódica en amoníaco líquido a presión atmosférica, o bien mediante amoníaco líquido en presencia de un exceso de hidróxido sódico. La ampliación de las técnicas de síntesis citadas a una producción a escala industrial adole-
20 ce de considerables inconvenientes, tales como:

- necesidad de emplear excesos muy considerables de ácido clorhídrico y amoníaco, y por tanto una capacidad restringida de empleo de los reactores;
- complejidad de la planta de aminación, también desde
25 el punto de vista de seguridad, debido al empleo de sodio como reactivo;
- necesidad de extraer cantidades muy considerables de

sustancias altamente contaminantes (HCl y CaCl₂)
que no tienen otra posibilidad de empleo.

Ahora se ha descubierto que es posible realizar la
síntesis de numerosas propargil aminas, con o sin sustituyen-
5 tes en el átomo de carbono, según una metodología sencilla
y económica en la que se emplea ácido clorhídrico gaseoso
como agente de cloración y amoníaco líquido como agente de
aminación.

La reacción de cloración se efectúa a una temperatura
10 comprendida entre 0 y +40°C, preferentemente a temperatura
ambiente, siendo el flujo gaseoso igual a 0,3 ÷ 2 moles/mol
de alcohol por hora.

El producto cloroderivado se hace reaccionar con
amoníaco líquido en una cantidad 3 a 8 veces mayor que
15 su peso, a una temperatura comprendida entre -10 y +40°C,
bajo rápida agitación.

Los productos así obtenidos pueden emplearse como pro-
ductos intermedios en la fabricación de insecticidas o
productos farmacéuticos hipnóticos, así como también como
20 agentes inhibidores de la corrosión, conjuntamente con
otros compuestos que contengan nitrógeno.

A fin de mejor ilustrar la invención se describen a
continuación algunos ejemplos de la misma, los cuales no
deben considerarse, sin embargo, como limitativos en modo
25 alguno de la invención.

EJEMPLO 1

126 g (1,5 m) de metil butil alcohol se mezclaron, bajo
fuerte agitación, con ácido clorhídrico gaseoso a un flujo

de aproximadamente 0,3 g/min, siendo la temperatura de aproximadamente 18 - 20°C.

Al final de la reacción, que fue posible determinar merced al peso constante de la mezcla, se separaron las
5 fases, liberándose la fase orgánica de gases y destilándose, después de una etapa de secado sobre sulfato o carbonato potásico.

La destilación se realizó mediante una columna llena de aros Raschig, 1,6 x 60 cm, con una presión inicial de
10 175 - 170 mmHg.

La fracción de bajo punto de ebullición, recogida a una temperatura de 34 - 35°C, estaba constituida por 3-cloro-3-metil-1-butino, y pesaba 94 g. El rendimiento estequiométrico fue de 61 %.

15 La fracción de elevado punto de ebullición (62 g, rendimiento = 30 %), que se destiló a 56 - 59°C a 45 - 50 mmHg, estaba constituida por un producto de fórmula bruta $C_5H_8Cl_2$. El análisis NMR mostró, como estructura del producto, 1,3-dicloro-3-metil-1-buteno.

20 EJEMPLO 2

Un autoclave de 2 litros, enfriado previamente a -25 ÷ -32°C, se cargó con 450 g de amoníaco líquido y luego, de una sola vez, con 102 g (1 m) de clorometilbutino. La temperatura se llevó a 20 ÷ 22°C, y toda la mezcla se mantuvo
25 bajo agitación durante 16 ÷ 18 horas.

La presión del reactor era de 9 kg/cm².

Al final de la reacción se redujo ligeramente la presión hasta llegar a la presión atmosférica y se descargó el

producto bruto de la reacción, apareciendo en forma de una pasta semilíquida.

El producto se filtró del cloruro amónico formado y se destiló (punto de ebullición 78 - 81°C a presión atmosférica).

Se obtuvieron 67 g de 3-amino-3-metil-1-butino con un rendimiento estequiométrico igual a 80 %. El consumo teórico de amoníaco fue de 34 g.

EJEMPLO 3

Se cargó un reactor con 400 g de amoníaco líquido, se llevó la temperatura a +30°C (presión = 12 kg/cm²) y se añadieron, durante 2 horas, 102 g de clorometilbutino, bajo fuerte agitación.

Se dejó continuar la reacción durante aproximadamente 12 horas, se redujo la presión y se filtró la mezcla obtenida, lavándose el cloruro amónico mediante pentano: después se destiló amina (se obtuvieron 71 g, con un rendimiento de un 85 %).

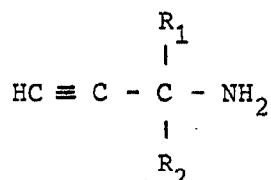
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 24789 A/74, depositada en Italia en 4 de Julio de 1974, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita

Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la síntesis de propargil aminas de la fórmula general

5



donde R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno o radicales alquilos, arilos o cicloalifáticos, caracterizado porque comprende una cloración del correspondiente alcohol propargílico y una subsiguiente reacción con amoníaco del cloroderivado así obtenido, bajo presión.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción de cloración se realiza mediante ácido clorhídrico gaseoso en una cantidad igual a 0,3 ÷ 2 moles/mol de alcohol por hora.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de cloración se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 40°C, preferentemente a temperatura ambiente.

4^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de aminación se realiza en presencia de una cantidad de amoníaco líquido igual a 3 a 8 veces la cantidad del producto obtenido de la reacción de cloración.

5^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE PROPARGIL AMINAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente

memoria que consta de siete hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 3 de Julio de 1975.

ANIC S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
o. p. Fdo.: E. Fernández Colón

