

27 FEB. 1978

ES (11) NUMERO 455423 (10) A I
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
653.797	30.1.76	EE.UU. de A.
751.491 C.I.P.	21.12.76	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFC	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACETATO DE OXIMA DE 1,3-DICLOROACETONA

71 SOLICITANTE (ES)

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)

Kent Edward Matsumoto., Jimmy Hua-Hin Chan., Don Robert Baker

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

Esta invención se relaciona con un proceso mejorado para la producción de oxima de 1,3-dicloroacetona y acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona.

5 La oxima de 1,3-dicloroacetona, tal y como se ilustra en la Patente USA No. 3.733.419 de Arnold D. Gutman, es un intermediario para la producción de diversos compuestos útiles en el control de hongos y bacterias. Entre estos compuestos se encuentra el acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona (compuesto No. 5 de dicha patente). Según esta patente, la oxima se prepara haciendo reaccionar 1,3-dicloropropanona con hidrocloreuro de hidroxilamina en presencia de etanol y agua. La oxima se obtiene a partir de los productos de reacción por extracción con cloroformo.

10 Los ejemplos de conversión de la oxima a sus derivados, por ejemplo, tricloroacetato y crotonato, demuestran que la reacción se efectúa entre la oxima y un cloruro de acilo en presencia de benceno, recuperándose el producto a partir de la fase bencénica.

20 Cuando procedimientos de este tipo se aplican a la producción de acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona, el producto adquiere un color negro bien durante la recuperación o bien ulteriormente tras el reposo.

25 Constituye un objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para la producción de oxima de 1,3-dicloroacetona.

Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar un proceso mejorado para la preparación de acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona a través de la oxima intermediaria.

30 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de acetato de oxima de

1,3-dicloroacetona que es comparativamente estable y no decolora tras el reposo.

Según uno de los aspectos, esta invención comprende un procedimiento para la producción de oxima de 1,3-dicloroacetona que comprende hacer reaccionar 1,3-dicloropropanona con una sal de hidroxilamina, establecer el pH del sistema de reacción en un valor de 2 o inferior y mantener a continuación el pH del sistema de reacción en un valor de 2 o inferior durante todo el resto de la reacción.

Según otro aspecto, esta invención comprende un procedimiento para la producción de acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona que comprende:

a) producir oxima de 1,3-dicloroacetona haciendo reaccionar 1,3-dicloropropanona con una sal de hidroxilamina, tras lo cual se establece el pH del sistema de reacción en un valor de 2 o inferior y a continuación se mantiene el pH del sistema de reacción en un valor de 2 o inferior durante todo el resto de la reacción; y

b) hacer reaccionar la oxima de 1,3-dicloroacetona de la etapa (a) con anhídrido acético.

En la producción de una oxima por reacción de una cetona con una sal de hidroxilamina, hasta el presente se ha considerado que el pH preferido del sistema de reacción deberá estar comprendido entre 4 y 5 aproximadamente. véase, por ejemplo, Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Clarendon Press (Oxford), 1945, P. 170. Se pensó que la operación a un pH inferior se traduciría en la hidrólisis de la oxima. Sin embargo, se ha encontrado ahora que, por lo menos para la producción de oxima de dicloroacetona, que se obtienen resultados óptimos y muy sorprendentes estableciendo el sistema de reacción

en un estado altamente ácido, a un pH de 2 ó menos, y manteniendo entonces el sistema de reacción a un pH de 2 ó menos durante todo el resto de la reacción.

5 La operación de la reacción a valores pH superiores a 2 durante todo el tiempo de reacción, se traduce generalmente en la formación de una goma o lodo.

La sal de hidroxilamina puede ser cualquiera de las generalmente utilizadas, tales como hidrocloreuro de hidroxilamina y sulfato de hidroxilamina.

10 En el presente procedimiento, así como en los utilizados hasta el presente, es preferible efectuar la reacción en presencia de una base. Si se utiliza un exceso suficiente de sal de hidroxilamina, ésta puede servir como base; sin embargo, dicha práctica representa un desperdicio innecesario de materiales comparativamente costosos.

15 En general, se puede utilizar cualquier base adecuada a condición de que pueda dispersarse fácilmente por todo el medio de reacción sin formar valores pH localizados indeseablemente elevados. Para este procedimiento, las bases preferidas son los carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos así como los carbonatos de metales alcalinotérreos, particularmente carbonato cálcico.

20 Otros miembros de estos grupos son los carbonatos de sodio, magnesio, bario, estroncio y los bicarbonatos de sodio y potasio. Igualmente, se pueden utilizar aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, piridinas sustituidas tales como las lutidinas y dimetilnilina.

25 Igualmente, las alquilamidas inferiores tales como acetamida, formamida y dimetilformamida son también bases adecuadas para esta reacción. Sin embargo, estas bases son me-

nos preferibles debido a que, aunque el producto de oxima se puede producir en buen rendimiento, el mismo puede contener 1,3-dicloropropanona sin reaccionar en una cantidad suficiente para crear problemas a causa de sus propiedades irritantes.

5 Por consiguiente, este compuesto debe ser eliminado del producto oxima, requiriendo con ello etapas y equipos adicionales de purificación.

10 En general, las bases fuertes tales como hidróxidos de sodio y potasio, no son convenientes para utilizarse en este procedimiento ya que su adición puede causar la formación de valores pH localizados superiores a 2.

15 El pH puede establecerse en un valor de 2 o inferior mediante cualquier técnica, pudiéndose realizar mediante medidas activas o pasivas. En general, el Ph de la mezcla de reacción de partida de 1,3-dicloropropanona y sal de hidroxilamina, estará comprendido entre 3,7 y 4 aproximadamente. A medida que avanza la reacción, el pH descenderá debido a la formación de iones hidrógeno a medida que reacciona la sal de hidroxilamina. De este modo, y según una forma de realización del proceso, se hacen reaccionar 1,3-dicloropropanona y sal de hidroxilamina y, cuando el pH desciende a un valor por debajo de 2 aproximadamente (en general en el espacio de 15-45 minutos), se inicia la adición de la base. A continuación, el pH de la mezcla de reacción se monitoriza y se controla la adición de la base para mantener el pH en un valor no superior a 2. El tiempo de reacción total es generalmente de 2 ó 4 horas aproximadamente y no es perjudicial efectuar el proceso a un pH superior a 2 durante los primeros 15-45 minutos.

25 En ciertos casos, tal y como en el caso del siguiente ejemplo 2, el pH del sistema de reacción inicial puede

30

ser realmente inferior a 3,7-4 aproximadamente. Esto se cree causado por las impurezas ácidas de los reactantes o disolventes utilizados en el proceso, más probablemente en la sal de hidroxilamina. En tal caso, la base se puede añadir en una primera etapa del curso de la reacción, monitorizando el pH y controlando la adición de la base como antes se ha indicado.

Otro método de operación consiste en añadir parte de la base al comienzo de la reacción. En dicho caso, hay que añadir también en dicho momento una cantidad suficiente de un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o nítrico, para llevar el pH del sistema de reacción a un valor inicial de 2 ó inferior. El resto de la base se añade a continuación monitorizando el pH y controlando la adición de la base para mantener el pH en el valor de 2 ó inferior.

Según una forma de realización preferida, la etapa de producción de oxima se efectúa en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como benceno, tolueno, xileno, hidrocarburos clorados tales como cloroformo, cloruro de metileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano y otros.

En general, la etapa de producción de oxima se efectúa a temperaturas de 5 a 85°C aproximadamente, en función de la base y disolvente, si se utiliza este último. Cuando se utiliza una amina terciaria, se prefieren las temperaturas inferiores, con preferencia entre 5 y 40°C aproximadamente, más preferiblemente entre 15 y 25°C aproximadamente. Cuando se utiliza un carbonato de metal alcalinotérreo o un carbonato de metal alcalino, la reacción procede mejor a una temperatura comprendida entre 35 y 45°C aproximadamente, aunque se pueden utilizar temperaturas superiores de hasta 85°C aproximadamente, en función del punto de ebullición del disolvente.

La reacción de la oxima de 1,3-dicloroacetona con anhídrido acético se efectúa en presencia de un disolvente inerte tal como los anteriormente mencionados.

5 Se pueden tolerar pequeñas cantidades de agua en tanto en cuanto no se forme una fase acuosa separada, ya que la reacción no procederá hasta su término en un sistema bifásico. Esta etapa se efectúa a una temperatura comprendida entre 5 y 40°C aproximadamente. Para una reacción completa, el anhídrido acético se deberá utilizar en un ligero exceso tal como de 10 1,4-1,5 moles aproximadamente por mol de oxima. Se puede utilizar un exceso más pequeño en el caso de que la solución orgánica de la oxima se seque antes de su empleo en la etapa de producción de acetato.

15 La oxima se puede separar de la mezcla de reacción antes de reaccionar con el anhídrido acético. Sin embargo, y según una forma de realización preferida, ambas reacciones de producción de oxima y producción de acetato se efectúan en presencia del mismo disolvente inerte. Puesto que la oxima estará contenida en la capa orgánica de la primera reacción, se 20 puede utilizar para la siguiente como una solución de oxima en el disolvente. La separación de la fase orgánica de la etapa de producción de oxima de la fase acuosa deberá efectuarse con cuidado para evitar la introducción de una cantidad indeseable de agua en el sistema de formación del acetato.

25 La oxima puede experimentar descomposición en el caso de que se deje alcanzar un pH superior a 3 aproximadamente o tras el reposo durante largos periodos de tiempo.

30 Según otra forma de realización, la 1,3-dicloropropanona se puede preparar por oxidación de 1,3-dicloropropanol con un agente oxidante tal como dicromato sódico y ácido

sulfúrico concentrado. La 1,3-dicloropropanona se puede recuperar de los productos de reacción por extracción con tolueno u otro disolvente adecuado y la solución de este compuesto se puede utilizar como uno de los materiales de partida para la reacción de producción de oxima sin separación de la cetona. En todas las etapas del proceso, deberá efectuarse cuidadosamente la separación del disolvente del producto de reacción por evaporación, ya que todos los productos deseados son muy volátiles y los disolventes pueden transportar cantidades sustanciales de los mismos.

Los siguientes ejemplos se ofrecen con fines ilustrativos de la invención; sin embargo, la invención puede comprender condiciones y/o variantes del procedimiento no mencionadas o fuera del alcance de las gamas estipuladas en los ejemplos; por consiguiente, la invención no queda limitada por dichos ejemplos, sino únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO 1

En un matrás de 12 litros se introducen 2,5 kg (8,8 moles) de dicromato sódico dihidratado y 1 litro de agua. La mezcla se agita para disolver la sal. A continuación se añaden 1,94 kg (15 moles) de 1,3-dicloro-2-propanol, seguido por 2,95 kg (30 moles) de ácido sulfúrico concentrado disuelto en 0,75 litros de agua. La temperatura de reacción se mantiene en unos 20° durante el transcurso de la reacción y se continúa la agitación a una velocidad moderada. Deben tomarse precauciones ya que la adición de ácido sulfúrico a esta mezcla es muy exotérmica. Al final de la reacción, la mezcla de reacción es viscosa y de color negro.

Se añaden entonces a la mezcla de reacción 3,3 li-

5 tros de agua y 5,2 litros de tolueno y la mezcla resultante se separa en fases. La capa acuosa inferior se extracta de nuevo con tolueno y las soluciones toluénicas combinadas se lavan con una pequeña cantidad de agua. El rendimiento en 1,3-dicloropropanona es del 98 % aproximadamente.

10 En un matr az de 12 litros se coloca la solución de 1,3-dicloropropanona en tolueno preparada en la etapa anterior, 1,43 kg (8,7 moles) de sulfato de hidroxilamina, $(\text{HONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, disuelto en 3 litros de agua, y 48 ml de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se añaden lentamente, mientras se agita, 1,19 kg (15 moles) de piridina controlando el pH. La temperatura de reacción se mantiene en 20-25 C. El pH se mantiene en un valor inferior a 2 durante toda la adición de la base. La adición se termina en 2-2,5 15 horas aproximadamente y se agita la reacción durante 0,5 horas después de dicho tiempo. El análisis cromatográfico de gas demuestra que la cetona se ha convertido totalmente a la correspondiente oxima. Los productos de reacción se separan en fases, estando contenida la oxima en la capa de tolueno.

20 La solución de tolueno-oxima de la etapa anterior se introduce en un matr az de 12 litros y a continuación se añade a la misma 2,2 kg (21,6 moles) de anhídrido acético. La mezcla de reacción se mantiene en unos 20 C. La adición del anhídrido se termina en 2 horas aproximadamente. Una vez 25 terminada la reacción, se añaden 0,5 litros de agua, se agita la solución y se separa entonces en fases. La capa de tolueno se lava con solución saturada de bicarbonato sódico, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se evapora. El líquido se concentra in vacuo durante 1,5 - 2 horas a unos 50 C. Se 30 tienen 2.041 g de acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona,

p.e. 80-82°C a una presión de 4 mm de mercurio. La pureza es del 95 % en peso; el rendimiento es del 74 % basado en el 1,3-dicloro-2-propanol de partida y en la cetona intermedia.

5

EJEMPLO 2

En un matr az de 300 ml se introduce una solución de 12,7 g (0,10 moles) de 1,3-dicloro-2-propanona en 29,5 ml de 1,2-dicloroetano y una solución de 9,5 g (0,058 moles) de sulfato de hidroxilamina en 20 ml de agua. El matr az se coloca en un baño de agua mantenido a 40°C. El pH inicial es de 1,5 aproximadamente, debido probablemente a las impurezas ácidas en un reactivo o en el dicloroetano. Después de 60 minutos, el pH disminuye a un valor negativo. Se añaden 2,50 g (0,025 moles) de carbonato cálcico y otros 2,50 g después de 30 minutos más. El pH se aumenta entonces a 1,5 aproximadamente. La reacción procede durante un total de 195 minutos, en cuyo momento el pH es de 0,8 aproximadamente. El producto de reacción se enfría, se filtra y se separa en fases. La fase orgánica se coloca en un matr az de 100 ml al cual se añaden 14,7 g (0,144 moles) de anh rido acético. La temperatura se mantiene en 40°C. La reacción se completa en un 96 % después de 180 minutos. A continuación se deja enfriar la mezcla y se hace reposar. La solución resultante se separa bajo vacío a 50°C. Se obtienen 16,8 g de un líquido amarillo claro que contiene 95,2 % en peso (91,3 % del rendimiento teórico) de acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona y 1,3 % de 1,3-dicloro-2-propanona.

10

15

20

25

30

EJEMPLO 3

Se prepara la oxima por el proceso del ejemplo 2 y se aísla. El rendimiento en oxima es del 98 % y la pureza del 85-89 %.

EJEMPLO 4

Se prepara la oxima como en el ejemplo 2, manteniéndose la temperatura de reacción en 22°C. La oxima se obtiene en un rendimiento del 80 % y con una pureza del 81,1 %.

5

EJEMPLO 5

Se prepara la oxima como en el ejemplo 2 pero utilizando solo una adición de 2,50 g (0,025 moles) de carbonato cálcico (aproximadamente 0,5 equivalentes molares por equivalente molar de sulfato de hidroxilamina). El rendimiento en oxima es del 73 % y la pureza del 74,1 %.

10

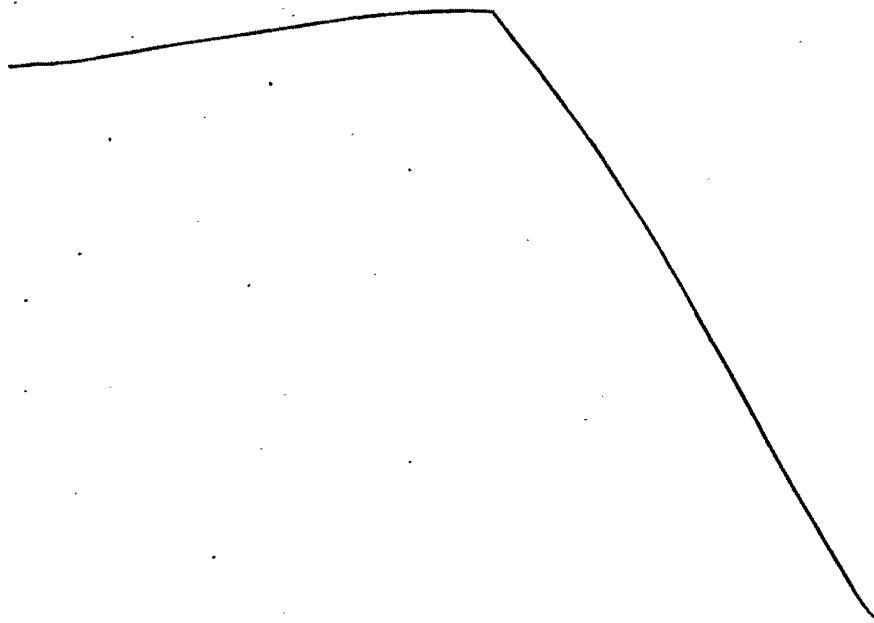
EJEMPLO 6

Se prepara la oxima como en el ejemplo 2 pero se añade un total de 7,50 g (0,075 moles) de carbonato cálcico (aproximadamente 1,5 equivalentes molares por equivalente molar de sulfato de hidroxilamina). El rendimiento en oxima es del 74 % y la pureza del 79,4 %.

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 a) hacer reaccionar 1,3-dicloropropanona con una sal de hidroxilamina, establecer el pH del sistema de reacción en un valor de 2 ó inferior y mantener a continuación el pH del sistema de reacción en un valor de 2 ó inferior durante todo el resto de la reacción, para producir oxima de dicloroacetona;
- 10 y
- b) hacer reaccionar la oxima de 1,3-dicloroacetona de la primera etapa con anhídrido acético.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la etapa (a) se efectúa en presencia de una base elegida del grupo consistente en aminas terciarias, alquilamidas inferiores, bicarbonatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinotérreos.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la base es piridina.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la base es carbonato sódico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la base es un carbonato de metal alcalinotérreo.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la base es carbonato cálcico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la base es un bicarbonato de metal alcalino.

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-

30

5 racterizado porque la base se añade al sistema de reacción en un tiempo después del comienzo de la reacción y en el cual el pH del sistema de reacción se encuentra en un valor de 2 ó inferior, y la adición de la base se controla para mantener a continuación el pH del sistema en un valor de 2 ó inferior.

9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque por lo menos una porción de la base se añade al sistema de reacción al comienzo de la reacción y el resto se añade ulteriormente de forma controlada para mantener el pH del sistema en un valor de 2 ó inferior, añadiendo simultáneamente además una cantidad suficiente de un ácido mineral para mantener el pH del sistema de reacción en un valor de 2 ó inferior.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción de la etapa (a) es del orden de 5 a 85°C aproximadamente.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas (a) y (b) se efectúan en presencia de un disolvente orgánico inerte.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente es tolueno.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) el anhídrido acético se hace reaccionar en un exceso con respecto a la oxima.

14.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la oxima se introduce en la etapa (b) como una solución de oxima en un disolvente orgánico obtenida de la etapa (a).

15.- Procedimiento para preparar acetato de oxima de 1,3-dicloroacetona, tal y como queda sustancialmente descrito

en la presente Memoria.

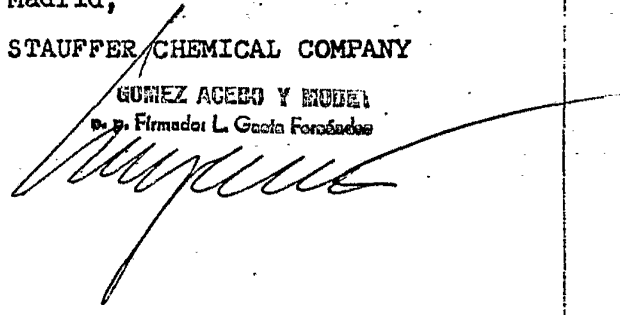
Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 ENE. 1977

STAUFFER CHEMICAL COMPANY

GOMEZ ACEBO Y ROJAS
S. A. Firmador L. García Fernández



5

