

PATENTE DE INVENCION

464267 A1
ES 11 NUMERO
21
22 FECHA DE PRESENTACION
18 NOV. 1977

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 742.801	32 FECHA 18 de noviembre de 1.976	33 PAIS EE.UU. de A.
---	--------------------------------------	-------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C//A01N	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN 1,1-DIHALO-4-METIL-1,3-PENTADIENO.

71 SOLICITANTE (S)
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Westport, Connecticut, 06880, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Harold Mahonrai Pitt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

5-5 JUL. 1978
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

Los ésteres de piretroides sintéticos, similares en estructura a la piretrina de origen natural, son bien conocidos como insecticidas de alta estabilidad y baja toxicidad para mamíferos. Estos ésteres sintéticos son superiores en varios aspectos a las piretrinas de origen natural. En primer lugar, las piretrinas de origen natural están sujetas a una degradación muy rápida y su actividad insecticida es neutralizada por el aire y la luz. En segundo lugar, los compuestos de origen natural no son disponibles en gran abundancia y resultan costosos de extraer de su estado natural. Las variaciones sintetizadas de estos compuestos tienen, por otro lado, una estabilidad mayor y son todavía suficientemente degradables, de modo que los mismos no presentan problemas ambientales. Igualmente, son altamente resistentes a la oxidación inducida por la luz. Por otra parte, los piretroides tienen una baja toxicidad para los mamíferos y humanos, en relación con otros insecticidas, al mismo tiempo que exhiben una elevada actividad insecticida para una amplia variedad de insectos.

Uno de los métodos de preparación de estos piretroides sintéticos se describe en P.E. Burt, M. Elliott, A.W. Farnham, N.F. Janes, P.H. Needham y D.A. Pullman, Pesticide Science 5, 791-799 (1974). De acuerdo con este método, se hace reaccionar diazoacetato de etilo con 1,1-dicloro-4-metilpenta-1,3-dieno para formar (+)-cis, trans-2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato, de etilo, el cual se convierte entonces al ácido carboxílico. Este último se convierte a continuación a cloruro de ácido, haciéndose reaccionar entonces con alcohol 3-fenoxibencílico, según la reacción de Schoten-Baumann, para producir 2,2-dimetil-3-(2,2-

diclorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 3-fenoxibencilo, un éster piretroide insecticidamente activo y bien conocido. El dieno antes mencionado se puede preparar por reacción de una sulfona adecuada con hidróxido sódico, según la transposición de tipo Ramberg-Bäckland. Véase L. Ramberg y B. Bäckland, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 13A, No. 27 (1940); también Bordwell y Cooper, J. Am. Chem. Soc., 73, 5187-5190 (1951). El proceso comprende un gran número de etapas, incluyendo aquellas de la preparación de la sulfona y requiere el uso de reactivos costosos.

El dieno ha sido preparado también a partir de cloral e isobutileno, Farkas, Kourim y Sorm, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 24, 2230-2236 (1959), en un proceso de cuatro etapas que implica una eliminación costosa del zinc.

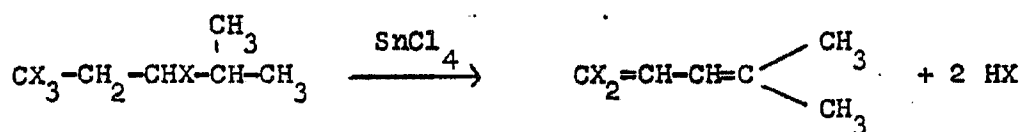
Un proceso más simple comprende la adición de tetracloruro de carbono a 3-metil-1-buteno para formar 1,1,3-tetracloro-4-metilpentano, seguido por una deshidrocloración en fase líquida para formar 1,1-dicloro-4-metil-1,3-pentadieno. Se conoce una amplia variedad de materiales que cataliza esta deshidrocloración en fase líquida o similar, especialmente BF_3 y FeCl_3 , véase Topchiev, Bogomolova, y Gol'dfarb, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 107, 420-3 (1956) y Patente belga No. 621.439. Estos procesos catalíticos conocidos tienen bajos rendimientos debido a la polimerización del producto.

El objeto de esta invención es proporcionar un nuevo procedimiento para la deshidrohalogenación de un 1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano, el cual establece una polimerización en un grado mucho menor que los procedimientos conocidos, obteniendo así mayores rendimientos del producto deseado.

Esta invención se relaciona con un procedimiento

para la preparación de 1,1-dihalo-4-metil-1,3-pentadieno, que comprende poner en contacto 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano con una cantidad catalítica de cloruro estannico y recuperar el producto obtenido.

5 En el proceso de la presente invención, se emplea cloruro estannico líquido, SnCl_4 , como catalizador de cracking en la siguiente reacción:



10 en donde X es un halógeno elegido entre cloro, bromo y fluor. Los cuatro átomos X de la molécula del lado izquierdo de la ecuación anterior pueden ser todos ellos el mismo halógeno o pueden comprender una combinación de dos halógenos diferentes seleccionados del grupo anterior. Un ejemplo típico de una molécula que combina dos halógenos diferentes es 1,1,1-tricloro-
15 3-bromo-4-metilpentano. El resultado tras el cracking de esta molécula es 1,1-dicloro-4-metil-1,3-pentadieno más 1 mol de cada uno de HCl y HBr. El halógeno preferido, por razones de utilidad del producto final, es el cloro. Por lo tanto, el reactante preferido en la ecuación anterior es 1,1,1,3-tetra-
20 cloro-4-metilpentano. Otro ejemplo de reactante con dos halógenos diferentes es 1,1-difluor-1,3-dibromo-4-metilpentano.

El término "cantidad catalítica" se emplea en esta invención para representar cualquier cantidad de cloruro estannico que permitirá el progreso de la reacción. Se consiguen
25 normalmente velocidades de reacción razonables cuando la concentración de cloruro estannico está comprendida entre 0,25 y 10% en peso aproximadamente con respecto al 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano. La gama preferida es de 0,5 a 5 % en peso aproximadamente.

Aunque la temperatura de reacción no es un aspecto esencial de la invención, la temperatura elegida estará limitada por consideraciones prácticas fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Las consideraciones económicas en términos de entrada de calor y tiempo de reacción global, gobernarán el límite inferior de temperatura, mientras que los puntos de ebullición de los componentes gobernarán el límite superior de temperatura. Este último se puede variar mediante ajuste en la presión del sistema. En particular, las presiones superatmosféricas permitirán la realización de la operación en fase líquida a mayores temperaturas. El resultado será una mayor velocidad de reacción. En general, será más conveniente efectuar la reacción a una temperatura entre 120 y 200°C aproximadamente, con preferencia entre 140 y 170°C aproximadamente. Puesto que el compuesto inicial, el catalizador y el producto final deseado se encuentran todos ellos en fase líquida, la reacción procederá de un modo más eficaz cuando el sistema se encuentra bajo reflujo. El haluro de hidrógeno subproducto abandona el sistema como un gas, cuyo desprendimiento causa la volatilización y ulterior separación del sistema de parte del catalizador, necesitándose así el empleo de una cantidad inicial grande de catalizador en la mezcla de reacción. La cantidad de catalizador perdido de este modo se puede reducir operando el sistema a presiones superatmosféricas, por ejemplo hasta 1,75 kg/cm² relativos. Como anteriormente se ha mencionado la mayor presión tendrá la ventaja adicional de aumentar la velocidad de reacción del sistema en reflujo.

La presencia de aire en el sistema será perjudicial para la pureza del producto final, ya que el aire formará

peróxidos con el dieno resultante, los cuales a su vez conducirán a la polimerización. Durante el proceso de cracking, sin embargo, el desprendimiento del gas haluro de hidrógeno sirve para barrer el aire del sistema y evitar así la formación de los peróxidos perjudiciales. Una vez terminado el proceso de cracking, será ventajoso añadir un estabilizador al sistema para evitar la polimerización. Para esta finalidad se puede emplear cualquiera de los agentes estabilizantes conocidos tales como t-butilcatecol e Ionol[®] (un antioxidante definido como un fenol trisustituido-producto de Shell Chemical Company).

Al término de la reacción, el producto se puede recuperar de la mezcla de reacción mediante cualquiera de las técnicas de recuperación de líquidos convencionales. Adicionalmente, el cloruro estánnico que permanece en el sistema puede ser destilado y retenido para su reutilización. Las técnicas de recuperación de mayor utilidad será la destilación en vacío seguido por destilación con vapor de agua. Esta última es particularmente útil para la separación del dieno deseado de cualquier polímero formado durante la reacción.

La ventaja del cloruro estánnico catalizador con respecto a otros catalizadores conocidos es que el primero permite el progreso de la reacción con una cantidad mínima de polimerización. Con cloruro estánnico pueden obtenerse fácilmente rendimientos del orden de 85 a 95 %, pero se disminuyen por la polimerización del producto durante o después de la reacción. El rendimiento será el mayor cuando la polimerización se suprime del modo anteriormente indicado.

El 1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano indicado en la reacción anterior, se puede preparar por cualquier técnica cono

cida. Un método de preparación consiste en la reacción de adición de un tetrahalometano a 3-metil-1-buteno. Cuando los cuatro halógenos del pentano sustituido resultante son idénticos, los halógenos del tetrahalometano son también idénticos y comprenden los mismos cuatro átomos que existen en el producto. El tetrahalometano preferido es tetracloruro de carbono. La reacción de adición se puede llevar a cabo también con un tetrahalometano que contenga dos tipos diferentes de halógeno. Ejemplos de este último son CCl_3Br y CF_2Br_2 . En el primer caso, el pentano sustituido resultante es 1,1,1-tricloro-3-bromo-4-metilpentano. En el último caso, se obtendrá 1,1-dicloro-1,2-difluor-4-metilpentano. Cualquiera de estos pentanos sustituidos se puede utilizar en la reacción de cracking descrita anteriormente. Para utilizarse en la reacción de adición anteriormente descrita, se conoce en la técnica una amplia variedad de catalizadores. Entre estos se encuentran cloruro cúprico, cloruro cuproso, cloruro férrico, cloruro ferroso, cloruro ferroso con benzoina, complejos de rutenio (II)-trifenilfosfina, peróxidos orgánicos y sales cobaltosas. Ejemplos de complejos de rutenio (II)-trifenilfosfina son diclorotris (trifenilfosfina)rutenio(II) y diclorotetraquis(trifenilfosfina)rutenio(II).

Los peróxidos orgánicos (incluyendo peróxido de hidrógeno) se definen por la fórmula R-O-O-R' en la que R y R' son hidrógeno o radicales orgánicos. Estos incluyen los hidroperóxidos, cuando R es hidrógeno y R' es alquilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, alcarilo, aralquilo y heterocíclico de hasta 12 átomos de carbono; los peróxidos de dialquilo, cuando R y R' son cada uno alquilo de hasta 12 átomos de carbono; los peróxidos de diaralquilo cuando R y R' son cada uno

5 aralquilo de hasta 20 átomos de carbono; los peroxiácidos ali-
fáticos cuando R es hidrógeno y R' es alcanilo o aroilo de
hasta 12 átomos de carbono; los peroxiésteres de dichos peroxi-
ácidos cuando R es alquilo o arilo de hasta 12 átomos de car-
10 bono y R' es alcanilo o aroilo de hasta 12 átomos de carbono;
los peróxidos de diacilo cuando R y R' son cada uno alcanilo
de hasta 12 átomos de carbono; los peróxidos de diarilo
cuando R y R' son cada uno arilo de hasta 12 átomos de car-
bono, así como los peroxidicarbonatos de dialquilo, hidro-
15 peróxidos de 1-hidroalquilo, peróxidos de bis(1-hidroxi-
alquilo), peróxidos de polialquilideno, 1-hidroalquilperóxi-
dos de alquilo y peroxiacetales.

Los peróxidos orgánicos preferidos son aquellos
en donde R y R' son hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de
15 carbono, aralquilo de hasta 12 átomos de carbono, alcanilo
de hasta 12 átomos de carbono o aroilo de hasta 12 átomos de
carbono.

En la reacción de adición será adecuado el
empleo de cualquier sal cobaltosa soluble en el tetrahalome-
20 tano. Dichas sales incluyen hexamina naftaleno- β -sulfonato
cobaltoso, hexamina picrato cobaltoso y los diversos naftaleno
(alquilado) sulfonatos cobaltosos, por ejemplo, metilnaftaleno-
sulfonato cobaltoso y etilnaftalenosulfonato cobaltoso.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilus-
25 trar el procedimiento de la invención y no intentan limitar el
alcance de la misma.

EJEMPLO 1

Un tubo de compatibilidad de aerosol de 354 ml
se carga con lo siguiente:

30

175 ml (1,75 moles)

CCl_4

0,2002 g diclorotris(trifenilfosfina)rute-
nio(II)
105 g (1,5 moles) 3-metilbuteno.

5 Se desplaza el aire del tubo y el tubo se coloca
en un baño a 75°C durante 20 horas con agitación. El tubo y
su contenido se enfrían luego y el tetracloruro de carbono y
3-metilbuteno sin reaccionar se eliminan por destilación, de-
jando 286 g (rendimiento 85%) de 1,1,3-tetracloro-4-metilpen-
tano, con una pureza del 96%.

10 Un matrás de reacción agitado, con condensador
de reflujo, se carga con 508 g (400 ml, 2,3 moles aproxima-
damente) de 1,1,3-tetracloro-4-metilpentano preparado por el pro-
ceso anterior y 10 ml de SnCl₄. El sistema se calienta a refluj-
o durante 4 horas. Del material de partida, permanece un 5%
sin craquear. La destilación con vapor de agua del producto
15 proporciona 310 g (rendimiento 88%) de 1,1-dicloro-4-metil-1,3-
pentadieno, con un análisis, por cromatografía, de 97%.

EJEMPLO 2

20 Un reactor de 2 litros se carga con 1.288 g
(1 litro, 5,75 moles) de 1,1,1,3-tetracloro-4-metilpentano,
preparado de forma similar a la descrita en el ejemplo 1, y
25 ml de SnCl₄. El sistema se refluye a 170°C. Durante el
reflujo, el análisis de cromatografía de gas proporciona los
siguientes datos:

	<u>Tiempo de reacción</u>	<u>% craqueado</u>
25	1 1/4 horas	29
	3 1/4 horas	65
	5 1/4 horas	85,5
	6 1/4 horas	90

El producto se destila en vacío para dar 758 g del dieno en el destilado. Al residuo se añaden 150 ml de ácido clorhídrico concentrado diluido con agua a 400 ml. El residuo se destila entonces con vapor de agua para dar 61 g más del dieno, para hacer un total de 819 g (rendimiento 94%), cuya identidad se confirma por análisis cromatográfico de gas.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra los resultados conseguidos cuando como catalizador de cracking se utiliza cloruro férrico en lugar de cloruro estánnico. Las ventajas de la utilización del cloruro estánnico en el procedimiento son evidentes a partir de los siguientes datos.

Un reactor de 500 ml equipado con agitador y condensador, se carga con 200 ml (256 g, 1,14 moles) de 1,1,1,3-tetracloro-4-metil-pentano y 10 g de $FeCl_3$. La mezcla se calienta a reflujo a unos 160°C. Después de 1 hora aproximadamente, la mezcla de reacción forma un gel espeso. Se añade al gel una solución de 40 ml de ácido clorhídrico concentrado diluido a 100 ml con agua destilada y la mezcla se destila con vapor de agua. De una cantidad posible de 170 g (cantidad teórica, solamente se recuperan 111 g de material sin polimerizar. De esta cantidad, el 47,5 % consistía en material de partida sin craquear y el 34,4 % consistía en el producto deseado. La conversión fue del 66%, con un rendimiento del 35%.

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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar un 1,1-dihalo-4-metil-1,3-pentadieno, caracterizado porque comprende hacer reaccionar 1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano con una cantidad catalítica de cloruro estánnico y recuperar el producto de la mezcla de reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del sistema es de 120 a 200°C aproximadamente.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del sistema es de 140 a 170°C aproximadamente.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se verifica mientras el sistema está bajo reflujo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de cloruro estánnico es de 0,25 a 10% en peso aproximadamente con respecto al 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de cloruro estánnico es de 0,5 a 5 % en peso aproximadamente con respecto al 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano es 1,1,1,3-tetracloro-4-metilpentano.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema está bajo reflujo, el 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano es 1,1,1,3-tetracloro-4-metilpentano y la cantidad de cloruro estánnico es de 0,5 a 5 % en peso

aproximadamente con respecto al 1,1,1,3-tetracloro-4-metilpentano.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 1,1,1,3-tetrahalo-4-metilpentano se prepara por adición de un tetrahalometano a 3-metil-1-buteno en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador elegido del grupo consistente en hierro metálico, cloruro cúprico, cloruro cuproso, cloruro férrico, cloruro ferroso, 10 cloruro ferroso con benzoina, complejos de rutenio(II)-trifenilfosfina, peróxidos orgánicos y sales cobaltosas.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el tetrahalometano es tetracloruro de carbono.

15 11.- Procedimiento para preparar un 1,1-dihalo-4-metil-1,3-pentadieno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 NOV 1977
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBQ
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

15
20
pg