

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

11	NUMERO
21	465.723
22	FECHA DE PRESENTACION
	29-12-1977

10 A1

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
755.279 844.542	29-12-1976 26-10-1977	EE.UU. "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION Y RECUPERACION DE HALOGENOACI LAMIDAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
MONSANTO COMPANY		
(09-21-1141A SP)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE.UU.		
72 INVENTOR (ES)		
Donald Edgar Baldus y Edward Ervin Debus		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		
(P.-67.856)		

jga

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la Invención

5 La invención presente se refiere al campo de los procedimientos químicos para la preparación de halogenoacilamidas, particularmente halogenoacetanilidas, útiles en la técnica agronómica, v.gr., como pesticidas y reguladores del crecimiento de las plantas.

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

10 Las halogenoacilamidas y halogenoacetanilidas del tipo aquí descrito han sido preparadas por una variedad de medios conocidos en la técnica anterior. En un procedimiento de la técnica anterior, descrito en la patente de EE.UU. 2.863.752 (Re 26.961), se preparan 2-halogenoacetanilidas N- substituidas haciendo reaccionar una amina primaria o secundaria con el cloruro de ácido del ácido halogenoacético, típicamente en presencia de sosa cáustica para neutralizar el haluro de hidrógeno subproducto. Se describe un procedimiento similar en la OLS alemana 1.903.198, en donde los intermedios y los productos finales están caracterizados por el sustituyente alcoxi inferior-etilo en N, en donde el radical etilo puede tener de 1 a 2 grupos metilo unidos al mismo.

25 En otro procedimiento más de la técnica anterior, descrito en la patente de EE.UU. 3.574.746, se preparan N-cicloalquenil-2-halogenoacetamidas N-substituidas mediante la halogenoacetilación de la correspondiente cicloalcoholimina N-substituida, en presencia de un aceptor de ácidos.

30

Aún otro procedimiento de la técnica anterior para producir 2-halogenoacetanilidas, se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 3.442.945 y 3.547.620, en donde el compuesto intermedio apropiado, una N-halogenometil-2-halogenoacetanilida, se hace reaccionar con el alcohol apropiado, preferiblemente en presencia de un agente fijador de ácidos. Un procedimiento análogo se describe en la patente canadiense No. 867.769, en donde se hace reaccionar fluoroacilamino-triclorometil-clorometano con un compuesto de la fórmula Me-S-R en donde Me es H ó metal alcalino; cuando el compuesto tio se utiliza en la forma libre, es necesario utilizar un agente fijador de ácidos; cuando los compuestos tio se utilizan en la forma de sus sales, no es necesario añadir un agente fijador de ácidos.

Los procedimientos de cada una de las patentes de EE.UU. 2.863.752, 3.442.945 y 3.547.620 anteriores, se describen también en la patente de EE.UU. 3.875.228 como útiles en la preparación de 2-halogenoacetamidas (también descritas como acilaminas) ilustradas por N-cloroacetil-N-substituidas (hidrógeno, alcohol inferior, alcoxi-metilo, aliloximetilo o metoxietilo)-amino-indanos.

Como relevantes para la presente invención que involucra la alcoholólisis de la 2-halogenoacilamida N-halogenoalcohol-N-substituida o el intermedio de 2-halogenoacetanilida, la técnica anterior (véase v.gr., las patentes de EE.UU. Nos. 3.442.945, 3.547.620 y 3.875.228 anteriores) describen la preparación del intermedio de 2-halogenoacetanilida mediante halogenoacetilación del fenilazometino apropiado. Véase también patente de EE.UU. 3.637.847.

En otro procedimiento descrito en el Journal of the Chemical Society, Volumen 1, páginas 2087-88 por O. O. Orazi y otros, las amidas e imidas N-halógeno-N-substituidas se metilenan en el enlace nitrógeno-halógeno utilizando diazometano para producir la correspondiente amida o imida N-halogenometil-N-substituida seguida por condensación con nucleófilos. Una especie de este procedimiento involucra la reacción de N-cloro-N-metil-2-cloroacetamida con diazometano para producir la correspondiente N-clorometil-N-metil-2-cloroacetamida, que puede después hacerse reaccionar con un nucleófilo.

En la patente 3.574.746 anteriormente mencionada, los ejemplos 47 y 54, respectivamente, describen cicloalquenil-2-halogenoacetamidas N-clorometil- y N-bromometil-N-substituidas que son representativas de esta clase de compuestos que pueden servir como intermedios en el procedimiento de la presente invención. Aún otros procedimientos conocidos para producir algunos intermedios utilizados en esta invención involucran la N-halogenoalcoholación de la anilina apropiada seguida por N-halogenoacilación. Por ejemplo, las N-2-cloroetil- ó N-2-cloro-1-metiletil-2-halogenoacetanilidas pueden prepararse haciendo reaccionar la correspondiente anilina con p-toluensulfonato de 2-cloroetilo y p-toluensulfonato de 2-cloro-1-metiletilo, respectivamente, seguida por cloroacetilación. Aún otro procedimiento para preparar el intermediario N-halogenoalcohílico involucra hacer reaccionar el halogenoalcano apropiado, v.gr., 1-cloro-2-bromoetano, con la anilina apropiada, seguida por cloroacetilación.

En el procedimiento para producir 2-halogeno

acetanilidas N-sustituidas mediante alcoholisis del correspondiente compuesto intermedio de N-halogenoalquil-2-halogenoacetanilida, se genera haluro de hidrógeno como subproducto, que afecta adversamente no sólo el rendimiento del producto deseado, sino que afecta también adversamente el ambiente natural. Por lo tanto, como se indica en las patentes de EE.UU. Nos. 3.442.945, 3.547.620 y 3.875.228 anteriores, es necesario que esta alcoholisis sea conducida en presencia de un agente fijador de ácido. Incluyen ejemplos de agentes fijadores de ácido que han sido utilizados en la técnica anterior, las bases inorgánicas y orgánicas tales como los hidróxidos y carbonatos de metal alcalino y de metal alcalino-térreo, v.gr., hidróxido de sodio y de potasio, carbonato de sodio, etc., aminas terciarias, v.gr., trimetil- y trietilaminas, piridina y bases de piridina, amoníaco, hidróxidos y alcoholatos cuaternarios de amonio; alcoholatos metálicos, v.gr., metilatos, etilatos, etc. de sodio y de potasio. Tanto el haluro de hidrógeno como el agente fijador de ácido pueden activar reacciones secundarias adversas que son indeseables y, por lo tanto, constituyen una desventaja de los procedimientos de la técnica anterior.

Una desventaja significativa encontrada comúnmente en los procedimientos de la técnica anterior, anteriormente mencionadas, es que el agente fijador de ácido reacciona con el haluro de hidrógeno subproducto para formar precipitados insolubles que deben ser separados de la mezcla de reacción y desechados. La separación del producto deseado de los subproductos de desecho requiere y/o incluye frecuentemente la separación de cualquier disolvente

5 usado, lavado acuoso, separación de vapor de haluro de hidrógeno, deshidratación, filtración y/o estabilización del producto. Otros procedimientos de purificación incluyen destilación fraccionada a presión inferior o superior a la atmosférica, extracción con disolvente, destilación de película, recristalización, etc. Por ejemplo, en el ejemplo 4 de cada una de las patentes de EE.UU. 3.442.945 y 3.547.620 anteriores, se describe que en la producción de N-(butoximetil)-2'-t-butil-6'-metil-2-cloroacetanilida (nombre común "terbuclor"), el agente fijador de ácidos, es decir, trietilamina, forma un precipitado voluminoso de agujas finas de clorhidrato de trietilamina que deben ser separadas por lavado acuoso, separación con disolvente y filtración. Se describe también el mismo problema en la 10 patente de EE.UU. 3.574.746 anteriormente mencionada (véase columna 6, líneas 18-33).

15 Como otro ejemplo, cuando se utiliza amoníaco como agente fijador de ácido en la producción de 2',6'-diétil-N-(metoximetil)-2-cloroacetanilida (nombre común "elaclor" e ingrediente activo en el herbicida comercial Lasso[®], marca registrada de Monsanto Company), se forma cloruro de amonio como subproducto sólido en gran cantidad, y debe ser desechado.

25 En algunos casos, durante la alcoholisis o después de la alcoholisis del intermedio N-halogenoalcohílico, el total del subproducto de haluro de hidrógeno generado puede ser separado por destilación convencional. Sin embargo, el haluro de hidrógeno mismo es un contaminante gaseoso en el ambiente. Además, en algunos casos, la destilación 30 del alcohol de reacción y el haluro de hidrógeno subprodue

to dan como resultado la producción de un halogenuro de alcoholo y agua, y el agua es perjudicial para el rendimiento del producto. Además, cierto porcentaje del haluro de hidrógeno permanece en la mezcla de reacción y debe ser separado mediante un agente fijador de ácidos, formando así productos de desecho sólidos como se mencionó previamente. Por ejemplo, en un trabajo previo sobre el procedimiento para el alaclor por parte de otro trabajador en los laboratorios del causahabiente de la solicitante de la presente invención, se hicieron esfuerzos para alimentar el HCl subproducto con un exceso de metanol mediante destilación al vacío convencional. Sin embargo, estos esfuerzos involucran exposición prolongada, es decir, aproximadamente 2 horas, del intermedio N-clorometílico y del producto final (alaclor) a la acción adversa del HCl, agua y otros subproductos y da como resultado rendimientos muy disminuidos de alaclor. Se concluyó entonces que debe utilizarse un agente fijador de ácido durante o después de la etapa de destilación, encontrando por lo tanto las ventajas concomitantes anteriormente mencionadas.

En vista de las consideraciones de conservación de energía y ambientales basadas en el desecho de los desperdicios del procedimiento, se ha hecho excesivamente crucial hallar nuevos procedimientos que eliminen o disminuyan a un mínimo el impacto adverso de todos los tipos de desperdicios, es decir, sólidos, líquidos y/o gases de los tratamientos químicos. En algunos casos, los subproductos perjudiciales pueden reprocesarse por recirculación de las partes componentes. En otras situaciones, los subproductos pueden purificarse o convertirse a otros productos útiles.

les. Sin embargo, cada uno de los tratamientos anteriores requiere inversión de capital adicional y costos de reprocesamiento y consumo de energía adicionales. Consecuentemente, es mucho más conveniente evitar la creación de productos ambientalmente adversos hasta donde sea posible.

Aún otro problema en relación con los procedimientos de la técnica anterior conocida para la producción de 2-halogenoacetanilidas, es que son procedimientos por cargas con desventajas concomitantes, particularmente a escala comercial.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proveer un procedimiento mejorado para producir 2-halogenoacilamidas ó 2-halogenoacetanilidas que supere las desventajas de los procedimientos de la técnica anterior. Es particularmente un objeto de esta invención proporcionar las ventajas de un procedimiento que no requiere un agente fijador de ácidos y que produzca desechos substancialmente no sólidos, eliminando así algo de los costos de material de partida, equipo y separación y los problemas de desecho de desperdicios sólidos enemigos del ambiente.

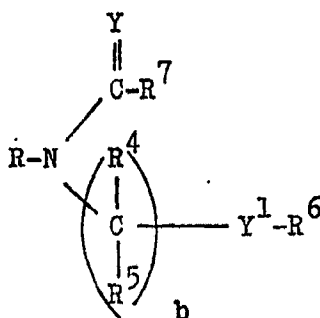
Aún otros objetos de esta invención se refieren a un procedimiento que es continuo, de operación sencilla y económica, conserva la energía, reduce la contaminación ambiental y aún produce rendimientos y purezas tan grandes o mayores que los procedimientos de la técnica anterior.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedi

miento continuo para la preparación de halogenoacilamidas N,N-disustituidas, particularmente compuestos de la fórmula I

5



10

15

20

25

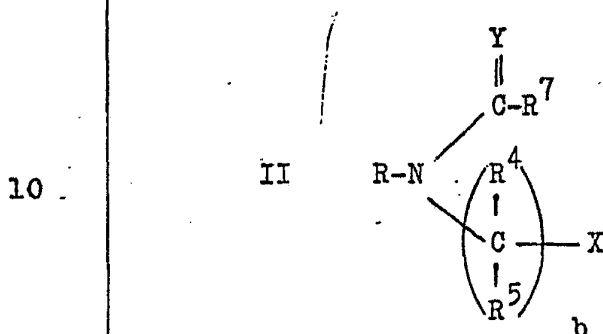
30

en donde R es hidrógeno, alcoholo, alqueno, alquino, al
coxi, polialcoxi, alcohalcoholo, polialcohalcoholo de
C₁₋₁₈, cicloalcoholo, alcoholocicloalcoholo, cicloalqueno
de C₅₋₇, arilo, aralcoholo, o alcarilo de C₆₋₁₈, ó dichos
miembros R sustituidos con radicales que son no reactivos
con hidrógeno, v.gr., alcoholo, halógeno, hidroxilo, alcoxi,
nitro o ciano; R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno,
flúor, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi o alcohalcoholo
de C₁₋₆; R⁶ es hidrógeno, alcoholo, alqueno, alquino,
alcoxi, polialcoxi, alcohalcoholo, oxoalcoholo de C₁₋₁₀
cicloalcoholo, alcoholocicloalcoholo inferior o cicloalque-
nilo de C₃₋₇, arilo o aralcoholo de C₆₋₁₂; -N(R⁸)₂ en don-
de R⁸ es hidrógeno, alcoholo, alqueno o alquino de
C₁₋₆; -S(O)_cR⁹ ó -OS(O)_cR⁹ en donde R⁹ es hidrógeno,
alcoholo, alqueno ó -N(R⁸)₂ de C₁₋₆ o dichos miembros R⁶
sustituidos con alcoholo, alcoholtio, halógeno, hidroxilo,
alcoxi, nitro o ciano; R⁷ es mono o dihalogenoalcoholo
C₁₋₅; Y e Y¹ son oxígeno o azufre; b es un entero de 1 a

4 inclusive, y c es un entero de 0 a 2 inclusive; que comprende realizar por lo menos una secuencia de operaciones de reacción/separación que comprende:

(A) hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

5 la II



15 con un compuesto de la fórmula III



20 en donde R, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, Y, Y¹, b y c son como se definió anteriormente, X es halógeno y e es 1, excepto cuando la valencia abierta de R⁶ está sobre el átomo de oxígeno o de azufre terminal en que e es cero, en ausencia de fijadores de ácidos añadidos y

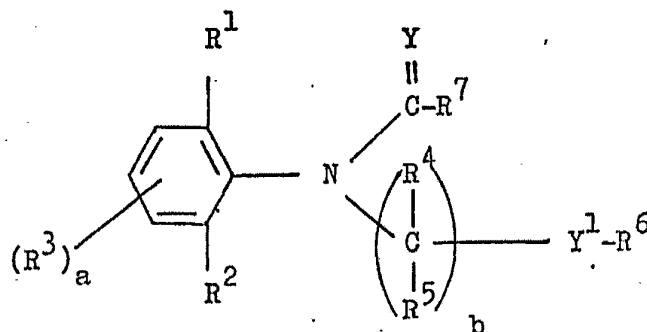
25 (B) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (A) a una zona de separación de la cual se separa una mezcla completa de subproducto de HX con dicho compuesto de la fórmula III y una corriente de producto que comprende predominantemente dicho compuesto de la fórmula I.

30 Un subgénero de compuestos de interés particu-

lar que pueden prepararse mediante el procedimiento de esta invención incluyen halogenoacetanilidas de la fórmula IV

5

10



15

20

en donde R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, halógeno, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi o alcoxi alcoholo de C_{1-6} ; R^3 es hidrógeno, halógeno, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi, alcoxi alcoholo, alcoholitio de C_{1-6} , CN, NO_2 ó CF_3 ó R^3 puede estar combinado con R^1 ó R^2 para formar una cadena alcoholilénica hasta de 4 átomos de carbono; R^4 y R^5 son independientemente hidrógeno, flúor, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi o alcoxi alcoholo de C_{1-6} ; R^6 , R^7 , Y, Y^1 , b y c son según se han definido anteriormente, y a es un entero de 0 a 3 inclusive.

25

Las halogenoacetanilidas preferidas incluyen aquéllas en las cuales R^1 , R^2 y R^6 son alcoholo de C_{1-6} , R^4 y R^5 son hidrógeno o alcoholo de C_{1-6} , R^7 es un monohalogenoalquilo, Y e Y^1 son oxígeno, a es cero y b es 1 ó 2.

30

En la realización más preferida, el procedimiento de esta invención se utiliza para preparar el cloruro de 2',6'-diethyl-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida y metanol como se describe en el ejemplo I

—dado más adelante.

En realizaciones preferidas, la secuencia de procedimiento de reacción/separación anterior se repite una pluralidad de veces para asegurar conversión completa de dicho compuesto de la fórmula II a dicho compuesto de la fórmula I. En la realización más preferida, el procedimiento se realiza eficientemente en dos etapas o secuencias de reacción/separación que comprenden:

(A) hacer reaccionar en una primera zona de reacción, un compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula III;

(B) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (A) a una primera zona de separación de la cual se separa rápidamente la mayor parte del subproducto HX como un complejo con dicho compuesto de la fórmula III y una corriente de producto que comprende predominantemente un compuesto de la fórmula I y compuestos sin reaccionar de la fórmula II;

(C) dirigir dicha corriente de producto de la primera zona de separación a una segunda zona de reacción a la cual se introduce también una cantidad adicional de dicho compuesto de la fórmula III para reaccionar con dicho compuesto sin reaccionar de la fórmula II;

(D) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (C) a una segunda zona de separación, de la cual se separa rápidamente substancialmente todo el subproducto HX restante, como un complejo con dicho compuesto de la fórmula III y una corriente de producto constituida de dicho compuesto de la fórmula I e impurezas traza.

Incluyen aspectos importantes del procedimiento de esta invención: (1) la eliminación de una base añadida como se emplea en la técnica anterior en calidad de agente fijador de ácidos, para el haluro de ácido liberado; y
5 concomitantemente, (2) eliminación de los sistemas de recuperación del subproducto de la neutralización de (1) y por lo tanto, eliminación, del ambiente, del subproducto mismo y (3) separación, preferiblemente en forma inmediata y usualmente dentro de $< 0,5$ minutos de equilibrio de la mezcla de reacción, del haluro de hidrógeno subproducto, como
10 un complejo con el compuesto de la fórmula III en la o las operaciones de separación de producto del procedimiento.

En las realizaciones preferidas de la invención, la relación molar del compuesto de la fórmula III con respecto al compuesto de la fórmula II en el paso A es mayor que 1:1 y está usualmente dentro de la escala de aproximadamente 2-100:1 y, en el caso del procedimiento para el alaclor, dentro de la escala de aproximadamente 2-10:1 y preferiblemente 4-5:1.

Las temperaturas de reacción en el paso (A) dependerán de los reactivos y/o disolventes o diluyentes particulares involucrados. En general, estas temperaturas serán temperaturas a las cuales las mezclas de los alcoholes de la fórmula III y/o disolventes o diluyentes forman
20 complejos, v.gr., mezclas azeotrópicas, con el haluro de hidrógeno subproducto, sin degradación significativa del compuesto de reacción de la fórmula II ni del producto deseado de la fórmula I debido a la reacción con el haluro de hidrógeno. En general, se usa una temperatura dentro de
25 la escala de aproximadamente -25° a 125°C . o más, dependiendo

do de los puntos de fusión/ebullición de los reactivos.

5 En aquellas realizaciones de la invención que involucran una pluralidad de secuencias o etapas de reacción/separación, la concentración de haluro de hidrógeno se reduce en gran medida en zonas de reacción sucesivas, y por lo tanto las temperaturas de reacción respectivas son generalmente algo elevadas con respecto a las temperaturas usadas en el paso (A) con el fin de conducir la reacción del compuesto sin reaccionar, de la fórmula II, a completamiento con alcohol adicional. Consecuentemente, las 10 temperaturas en la segunda y cualquier zona de reacción subsiguiente están generalmente dentro de la escala de aproximadamente -25 a 175°C . o más si es necesario.

15 Adecuadamente, las temperaturas y presiones dentro de la zona o zonas de separación están, respectivamente, dentro de las escalas de aproximadamente 50°C . a 175°C . y 1,0 a 300 mm de Hg absolutos, dependiendo del punto de ebullición del compuesto particular de la fórmula III.

20

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

EJEMPLO I

25 Este ejemplo describe el uso del procedimiento de esta invención en la preparación de alaclor. Este procedimiento se realiza eficientemente en una secuencia de reacción/separación de dos etapas, como sigue:

30 Etapa 1.- Se alimenta 2',6'-dietil-N-clorometil-2-cloroacetanilida fundida ($45-55^{\circ}\text{C}$.) a un mezclador lineal a una velocidad de 46,67 kg/hr, y se mezcla con me-

tanol substancialmente anhidro que se alimenta a dicho mezclador a una velocidad de 27,24 kg/hr. La mezcla se bombea a través de un reactor tubular controlado a termostato mantenido a 40-45°C., de una longitud suficiente para dar un tiempo de permanencia de por lo menos 30 minutos. La reacción produce un rendimiento de aproximadamente 92% de 2',6'-dietil-N-(metoximetil)-2-cloroacetanilida (alaclor) y ácido clorhídrico con base en el intermedio N-clorometílico. El HCl generado se disuelve en exceso de metanol. El efluente del reactor se dirige a un evaporador de película en caída hecho funcionar a 100°C. y 30 mm de Hg absolutos. Se separa un complejo y se alimenta a un sistema de recuperación con metanol.

Etapa 2.- La corriente de producto del evaporador en la etapa 1, que comprende predominantemente alaclor y 2',6'-dietil-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida sin reaccionar, se alimenta a un segundo mezclador lineal en el cual se alimenta también una cantidad adicional de metanol a una velocidad de 27,24 kg/hr. La mezcla se alimenta después a una segunda zona de reacción que comprende también un reactor tubular controlado a termostato, mantenido a 60-65°C. para dar un tiempo de permanencia de 30 minutos. El efluente de este reactor se alimenta a un segundo evaporador de película en caída, hecho funcionar a 100°C. y 30 mm de Hg absolutos, del cual se separa un complejo de metanol y substancialmente todo el HCl restante. El complejo de metanol/HCl de este evaporador de segunda etapa se mezcla con el complejo de metanol/HCl del evaporador en la etapa 1, y se alimenta a un sistema de recuperación de metanol del cual se recupera el metanol anhidro y se re

circula a la etapa 1.

La corriente de producto del evaporador en la etapa 2 comprende alaclor en un rendimiento esencialmente cuantitativo y con una pureza de más de 95% junto con pequeñas cantidades de impurezas. Este alaclor puede ser usado efectivamente como un herbicida tal como se produce.

Según será evidente del ejemplo anterior, la secuencia de procedimiento de reacción/separación de la etapa 1 por sí misma produce alaclor de alto rendimiento. Por lo tanto, bajo condiciones óptimas de pur^uezas y concen^utraciones de reactivo, temperaturas, tiempos de permanencia en el reactor y zonas de separación, etc., por lo menos una secuencia de procedimiento de reacción/separación correspondiente a dicha operación de la etapa 1 será suficiente para producir una calidad comercial de alaclor u otros compuestos dentro del alcance de la fórmula I anterior.

EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la preparación de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(etoximetil)acetanilida.

Se disolvieron aproximadamente 5,5 g (0,02 moles) de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(clorometil)acetanilida en 25 ml de etanol y se dejaron reposar en un baño de 45°C durante 30 minutos. El exceso de etanol se separó rápidamente sobre un evaporador de vacío rotatorio a 50°C. y 10 mm de Hg. Se agregaron 25 ml de etanol de nueva aportación al aceite residual y la mezcla se mantuvo a 65°C. durante 30 minutos. De nuevo, el exceso de etanol se separó utilizando un evaporador rotatorio. Se obtuvieron aproximada-

mente 5,8 g de un aceite ámbar pálido que arrojó un análisis (mediante cromatografía en gas) de 92,8% del producto deseado y 1,7% de 2-cloro-2',6'-dietilacetanilida (subproducto). El rendimiento del producto fue de 94,5%.

5

EJEMPLO 3

Siguiendo el mismo procedimiento, las condiciones de operación y las cantidades de reactivo descritas en el ejemplo 2, pero substituyendo el etanol por isopropanol, se obtuvieron 5,92 g del producto, un aceite ámbar claro que arrojó un análisis de 90,2% de 2',6'-dietil-N-(isopropoximetil)-2-cloroacetanilida (rendimiento del 89,4%) y 1,8% del subproducto de amida secundaria, 2'.6'-dietil-2-cloroacetanilida.

10
15

EJEMPLO 4

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en los ejemplos 2 y 3, pero empleando 1-propanol como alcohol de reacción, se recuperaron 5,66 g de un aceite amarillo limón que arrojó un análisis de 92,8% (rendimiento de 87,9%) de 2',6'-dietil-N-(n-propoximetil)-2-cloroacetanilida y 1,2% del subproducto de amida secundaria correspondiente.

20
25

EJEMPLO 5

Se utilizó en este ejemplo el mismo procedimiento descrito en los ejemplos 2-4, pero usando isobutanol como alcohol de reacción, se recuperaron 6,20 g de un

30

producto oleoso que arrojó un análisis de 96,4% (rendimiento de 97%) de 2',6'-dietil-N-(isobutoximetil)acetanilida y 3% del correspondiente subproducto de amida secundaria.

5

EJEMPLO 6

Repitiendo el procedimiento de los ejemplos 2-5, pero usando 2-cloro-etanol como alcohol de reacción, se recuperó un aceite ámbar claro que arrojó un análisis de 86% (rendimiento de 94%) de 2',6'-dietil-N-(cloroetoximetil)-2-cloroacetanilida.

10

EJEMPLO 7

15 Siguiendo el mismo procedimiento descrito en los ejemplos 2-6, pero utilizando n-butanol como alcohol de reacción, se recuperaron 6,18 g de un aceite amarillo limón pálido que arrojó un análisis de 98,8% (rendimiento de 99%) de 2',6'-dietil-N-(n-butoximetil)-2-cloroacetanilida (es decir, butaclor) y 1% del correspondiente subproducto de amina secundaria.

20

En los ejemplos anteriores, el análisis de RMN indicó que los productos respectivos fueron consistentes con su estructura química.

25

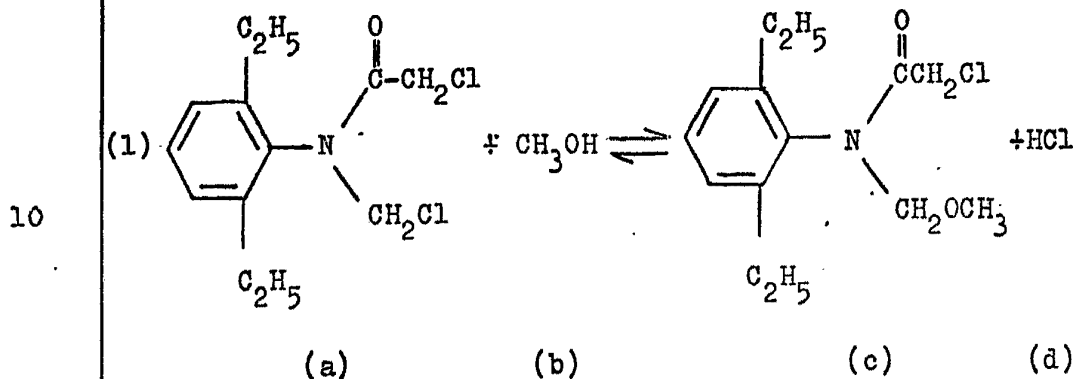
En la elaboración adicional de las ventajas proporcionadas por la presente invención y su naturaleza no obvia, se presenta la siguiente discusión y datos experimentales adicionales en los ejemplos 8-12.

30

La reacción entre los compuestos similares a los identificados por la fórmula II y la fórmula III ante-

riores, es una reacción reversible de segundo orden. La ecuación 1 siguiente, ilustrada por la reacción del ejemplo 1, ilustra la reacción:

5



15

20

25

Debido a que la reacción es reversible, se establece una condición de equilibrio; este equilibrio es afectado por y está relacionado directamente con diversos factores, v.gr., la concentración del alcohol y/o la concentración del subproducto de haluro de hidrógeno. Por ejemplo, en la ecuación (1) a medida que se incrementa la concentración de (b), y por lo tanto la relación de los reactivos, (b):(a), es decir (a un máximo práctico dado), la ecuación se desplaza a la derecha debido a la conversión adicional del material de partida (a), produciendo así más producto (c) y haluro de hidrógeno como subproducto (d)

30

Otra forma para desplazar el equilibrio de la ecuación (1) a la derecha es separar el haluro de hidrógeno (d), lo que puede hacerse agregando un fijador de ácidos, v.gr., aminas terciarias tales como trietilamina, co-

mo en las patentes de EE.UU. 3.547.620, 3.442.945 y patente canadiense No. 867.679 anteriormente mencionadas. Sin embargo, el uso de materiales fijadores de ácidos introduce otras desventajas como se describió anteriormente.

5 La patente canadiense No. 867.679 anterior sugiere que cuando el compuesto tío como material de partida está en la forma de una sal de metal alcalino, el material fijador de ácidos es innecesario; la razón evidente de esto es que dichas sales proporcionan por sí mismas el medio
10 básico, favorable para la reacción particular descrita en esta patente. En contraste, cuando el compuesto de partida tío se utiliza en la forma libre, es necesario utilizar un fijador de ácidos para fijar el subproducto de ácido clorhídrico.

15 Aunque el procedimiento descrito en las patentes 3.547.620 y 3.442.945 se describe como conduciéndose preferiblemente en presencia de un agente fijador de ácidos (como se ejemplifican todas las modalidades de trabajo específicas), surge una inferencia de que puede realizarse
20 el mismo procedimiento sin la adición de fijador de ácidos. Sin embargo, según se mencionó previamente, (en la sección titulada "Descripción de la Técnica Anterior") los esfuerzos para realizar el procedimiento descrito en las patentes de EE.UU. 3.442.945 y 3.547.620 para obtener el producto preferido alaclor sin un agente fijador de ácidos para
25 eliminar el haluro de hidrógeno subproducto, dieron como resultado rendimientos grandemente disminuidos de alaclor.

30 Con el fin de determinar adicionalmente los resultados comparativos de practicar el procedimiento descrito en las patentes de EE.UU. 3.442.945 y 3.547.620, sin

5 - agente fijador de ácidos, frente al procedimiento de la presente invención, en la presente se condujeron los procedimientos descritos en los ejemplos 8-12 siguientes. En cada uno de estos ejemplos, el material de partida de N-clorometil-2-cloroacetanilida se preparó mediante la reacción de la correspondiente N-metilenanilina substituida y halogenuro de halogenoacetilo como se describe en las patentes de EE.UU. 3.442.945 y 3.547.620.

10

EJEMPLO 8

15

Este ejemplo describe la preparación de 2-cloro-2',-6'-dietil-N-(metoximetil)acetanilida (alaclor) como se enseña en el ejemplo 5 de dichas patentes de EE.UU. 3.547.620 y 3.442.945.

20

25

30

Se agregaron 100 g de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(clorometil)acetanilida, que arrojó un análisis de 96% (0,350 moles) disueltos en aproximadamente 70 g de benceno, a 65,8 g (2,054 moles) de metanol. En la adición tuvo lugar una reacción exotérmica. La mezcla de reacción se llevó a reflujo (a 63°C.) y se agregó gota a gota un exceso (aproximadamente 63,3 g) de trietilamina durante 1,5 horas. Durante esta adición, la temperatura se elevó a aproximadamente 70°C., en donde se mantuvo durante aproximadamente 10 minutos después de completar la adición de la trietilamina. Después de enfriar a 30°C., la mezcla de reacción se lavó con dos porciones de 170 ml de agua. El producto, en una capa oleosa, pesada, se separó del disolvente y se deshidrató mediante destilación al vacío para una temperatura de recipiente final de aproximadamente 70°C. a 1 mm de Hg.

5 El aceite ámbar residual pesó 96,15 g y arrojó un análisis de 90,4% de producto y 4,9% de 2-cloro-2',6'-dietilacetanilida (subproducto) mediante cromatografía en gas. No hubo material de partida sin reaccionar en el producto. El rendimiento del producto fue de 92,0%.

EJEMPLO 9

10 Este ejemplo describe la preparación de alclor como se enseña en el ejemplo 5 de dichas patentes de EE.UU. 3.547.620 y 3.442.945, pero sin el uso de un agente fijador de ácidos.

15 Se agregaron 100 g de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(clorometil)acetanilida, que arroja un análisis de 96% (0,350 moles) disueltos en aproximadamente 70 g de benceno, a 66 g de metanol (2,059 moles). En la adición tuvo lugar una reacción exotérmica y la mezcla de reacción se calentó además a reflujo (a 63°C.) durante 1 hora. No se agregó agente fijador de ácidos. Después del reflujo, se separó el exceso de metanol y el disolvente, mediante destilación al vacío a una temperatura de recipiente final de 70°C. a 1 mm de Hg. Se obtuvieron aproximadamente 96,83 g de un aceite amarillo limón pálido que contenía (mediante análisis cromatográfico en gas) 83,7% de producto, 7,5% de 2-cloro-2',6'-dietilacetanilida subproducto y 5,5% de material de partida sin reaccionar. El rendimiento del producto fue de 85,8%.

25 Según se observará, la omisión de un agente fijador de ácidos en este ejemplo da como resultado una reducción en el rendimiento, de 6,2%. En este procedimiento,

30

la reacción no se desplazó completamente a la derecha. Como resultado de lo anterior, el HCl subproducto redujo las conversiones y el material de partida sin reaccionar se encontró como un contaminante en el producto.

5

EJEMPLO 10

Este ejemplo describe la preparación del alaclor como se enseña en el ejemplo 5 de dichas patentes de EE.UU. 3.547.620 y 3.442.945, pero sin el uso de un agente fijador de ácidos y bajo condiciones de temperatura optimizadas.

10

Se agregaron 100 g de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(clorometil)acetanilida, que arroja un análisis de 96% (0,350 moles), disueltos en aproximadamente 70 g de benceno, a 66 g (2,059 moles) de metanol. Tuvo lugar una reacción exotérmica que elevó la temperatura de la mezcla de reacción a 45°C., en donde se mantuvo durante 1 hora. No se agregó agente fijador de ácidos. El exceso de metanol y el disolvente se separaron bajo destilación al vacío a una temperatura de recipiente final de aproximadamente 80°C. a 1 mm de Hg. Se recuperaron aproximadamente 96,20 g de aceite que arrojó un análisis (mediante cromatografía en gas) de 85,8% de producto, 6,2% de subproducto, 2-cloro-2',6'-dietilacetanilida y aproximadamente 4,6% de material de partida sin reaccionar. El rendimiento del producto fue de 87,4%.

15

20

25

30

Mediante condiciones de reacción de optimización en ausencia de un agente fijador de ácidos, se realizó un incremento en la calidad del producto (2,7%) y en el

rendimiento (1,6%), pero el problema básico, es decir, la reacción incompleta, no ha sido aún resuelto.

EJEMPLO 11

5

Este ejemplo describe la preparación de alaclor mediante el procedimiento de la presente invención de conformidad con la modalidad que utiliza un reactor de una sola etapa; los materiales de partida utilizados en la presente fueron los mismos que los utilizados en los ejemplos 8-10.

10

Se agregaron 10 g de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(clorometil)acetanilida que arroja un análisis de 96% (0,035 moles), a aproximadamente 6,0 g (0,1873 moles) de metanol. Tuvo lugar una reacción exotérmica que elevó la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 45°C., en donde se mantuvo durante 30 minutos. El exceso de metanol se separó rápidamente sobre un evaporador rotatorio de vacío a una temperatura final de recipiente de 70°C., a 1 mm de Hg. Se recuperaron aproximadamente 9,80 g de un aceite amarillo limón pálido que arrojó un análisis de 91% de producto, 1,7% del subproducto 2-cloro-2',6'-dietilacetanilida, y 2,4% de material de partida sin reaccionar, mediante cromatografía en gas. El rendimiento del producto fue de 94,4%.

15

20

25

De tal manera, usando sólo una etapa, la calidad y rendimiento del producto deseado se mejoran substancialmente con respecto a las de la técnica anterior, independientemente del hecho de que la reacción no se completó (2,4% de material de partida en el producto). La compara-

30

ción con los ejemplos 8, 9 y 10 muestran una mejora obvia, aunque no se utilizó agente fijador de ácidos.

EJEMPLO 12

5

Este ejemplo describe la preparación de alaclor en ausencia de la adición de un agente fijador de ácidos de conformidad con el procedimiento preferido de la presente invención, utilizando un reactor de etapas múltiples.

10

Se disolvieron 10 g de 2-cloro-2',6'-dietil-N-(clorometil)acetanilida que arrojó un análisis de 96% (0,0350 moles) en 6 g (0,1873 moles) de metanol. Tuvo lugar una reacción exotérmica que elevó la temperatura a 45°C., en donde se mantuvo durante una media hora. Se recuperó el exceso de metanol rápidamente sobre un evaporador de vacío rotatorio a una temperatura final de recipiente de 45°C. a 1 mm de Hg. Se realizó una segunda adición de metanol de nueva aportación, 6 g (0,1873 moles), la mezcla de reacción se calentó a 65°C. y se mantuvo durante media hora. El exceso de metanol se separó como antes y se recuperaron aproximadamente 9,8 g de un aceite amarillo limón pálido que arrojó un análisis de 95,8% de producto, 1,4% de 2-cloro-2',6'-dietilacetanilida y no hubo material de partida sin reaccionar. El rendimiento del producto fue de 99,4%.

15

20

25

30

En la tabla siguiente se muestra un resumen de los resultados comparativos de los procedimientos descritos en los ejemplos 8-12. En esta tabla, el "Material de Partida" es 2',6'-dietil-N-(clorometil)-2-cloroacetani

lida sin reaccionar y el "Subproducto" se refiere a 2',6'-
-dietil-2-cloroacetanilida, el subproducto de acetanilida
principal en los procedimientos de cada uno de estos ejem
plos. Deberá comprenderse que se producen pequeñas canti
5 dades de acetanilida y otros subproductos además de las
cantidades grandes de haluro de hidrógeno generadas y, en
el caso del ejemplo 8, se produjo un subproducto de la neu
tralización del clorhidrato de trietilamina. Los porcenta
jes de rendimiento del producto en el presente están basa
10 dos en el material de partida de 2',6'-dietil-N-(clorome
til)-2-cloroacetanilida.

15

20

25

30

TABLAAnálisis del Producto (%)

5	Ejem plo No.	Tipo de proce- dimiento	Rendi- miento de ala clor %	Alaclor	Subpro ducto	Material de partida
10.	8	Ejemplo 5 de las patentes de E. U. A. 3.442.945 y 3.547.620; base agregada	92,0	90,5	4,9	0
15	9	Idem, excepto que se omitió la base	85,8	83,7	7,5	5,5
20	10	Igual que en el ejemplo 9 con condicio nes optimiza das	87,4	85,8	6,2	4,6
20	11	Procedimien- to presente, etapa 1	94,4	91,0	1,7	2,4
25	12	Idem, plurali dad de etapas	99,4	95,8	1,4	0

25

Un análisis de los datos de la tabla anterior mostrará como aspectos salientes y distintivos, las ventajas del procedimiento de esta invención, es decir, ejemplos 11 y 12, frente al procedimiento de la técnica anterior ilustrado en los ejemplos 8-10; (1) incrementos substan-

30

5 ciales en el rendimiento de alaclor; (2) mejora en la pureza de alaclor; (3) rendimientos notablemente disminuidos de subproducto; (4) conversión incrementada de material de partida cuando se opera sin la adición de base; y (5) ausencia de un producto sólido de neutralización que está presente en grandes cantidades en el procedimiento del ejemplo 8, con base agregada - que representa la mejor tecnología previamente conocida para producir alaclor. Estas ventajas técnicas son aditivas a las ventajas económicas y ecológicas previamente mencionadas.

10 Para llevar a la práctica la presente invención, no se requiere solvente; sin embargo, en muchos casos puede utilizarse un disolvente o diluyente para moderar la reacción y/o ayudar a la disolución, dispersión y/o recuperación de reactivos, subproductos y productos. Disolventes o diluyentes adecuados incluyen aquéllos que son inertes bajo las condiciones de reacción requeridas, tales como éter de petróleo, CCl_4 , hidrocarburos alifáticos y aromáticos, v.gr, hexano, benceno, tolueno, xilenos, etc., e hidrocarburos halogenados, v.gr, monoclorobenceno.

15 Una ventaja del procedimiento de conformidad con la invención es que el reactivo de la fórmula III puede separarse fácilmente de su complejo con el haluro de hidrógeno subproducto, purificarse y recircularse a una o más etapas de reacción del procedimiento. De manera similar, el haluro de hidrógeno mismo puede recuperarse fácilmente para ser utilizado en muchas operaciones comerciales útiles, v.gr., decapado de metales, oxiclорaciones, electrólisis a cloro elemental e hidrógeno, etc., o desecharse de otro modo sin perjuicio al ambiente.

20

25

30

En un sistema adecuado de recuperación/recirculación de material de partida, ilustrado con respecto al complejo de metanol/HCl formado en el procedimiento para el alaclor descrito en los ejemplos 1, 11 y 12 anteriores, el complejo de metanol/HCl de la o de las etapas de separación se alimenta a un sistema de destilación del cual se obtiene metanol purificado.

Con respecto, además, al procedimiento de la presente invención, aunque es adecuado el uso de reactivos de calidad técnica, es decir, los compuestos de las fórmulas II y III, se apreciará que mientras mayor sea la pureza de estos reactivos, mayor será la calidad de los compuestos de la fórmula I que se produzcan. Aunque en algunos casos pueden utilizarse los compuestos de la fórmula III, v.gr., metanol, conteniendo pequeñas cantidades de agua, es mucho más preferible utilizar compuestos anhidros, debido a que el agua puede causar hidrólisis de los reactivos de la fórmula II dando como resultado un producto deteriorado de la fórmula I. Sin embargo, deberá comprenderse que en el caso especial en el cual R^6 es hidrógeno, puede utilizarse el agua misma como compuesto de la fórmula III para producir algunos compuestos de la fórmula I mediante hidrólisis del intermedio N-halogenoalcohílico. Por ejemplo, en la técnica anterior se ha descrito que la 2'-ter-butyl-6'-etil-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida se hidroliza con agua en presencia de un agente fijador de ácidos para producir el correspondiente compuesto N-hidroximetílico que es útil como un herbicida (véase, v.gr., ejemplo 1 en la patente británica No. 1.088.397). Consiguientemente se apreciará que en algunas realizaciones del presente pro

cedimiento, la presencia de algo de agua puede ser perjudicial para el rendimiento del producto, pero no en otras realizaciones, dependiendo de la reactividad del agua con otros reactivos y los productos finales según será comprendido por los expertos en la técnica. De manera similar, ya que el haluro de hidrógeno tiene un impacto adverso sobre la calidad del producto, se prefiere utilizar reactivos substancialmente libres de haluros de hidrógeno tales como HCl.

Compuestos representativos producidos de conformidad con el procedimiento de esta invención incluyen aquéllos en los cuales los grupos de las fórmulas anteriores tienen las siguientes identidades:

R - hidrógeno, alcoholos, v.gr., metilo, etilo, propilos, butilos, pentilos, hexilos, heptilos, octilos, nonilos, decilos, undecilos, dodecilos, pentadecilos, octadecilos, etc.; alquenos, v.gr., vinilo, alilo, crotilo, metalilo, butenilos, pentilos, hexanilos, heptenilos, octenilos, nonenilos, decenilos, etc, alquenos, v.gr., etinilo, propinilos, butinilos, pentinilos, hexinilos, etc.; los grupos análogos alcoxi, polialcoxi, alcoxialcoholo y polialcoxialcoholo de los grupos alcoholo anteriores; cicloalcoholos y alcoholcicloalcoholos que tienen hasta 7 carbonos cíclicos, v.gr., ciclopropilo, ciclobutilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclo-pentilmetilo, etc.; cicloalquenos y cicloalcadienos que tienen hasta 7 carbonos cíclicos, v.gr., ciclo-pentenos, ciclohexanos, y cicloheptenos que tienen mono y di-insaturación; grupos arilo y aralcoholo y alcarilo de C_{6-12} , v.gr., fenilo, toliilos, xililos, ben-

cilo, naftilo, etc., y dichos miembros R substituidos con radicales que son no reactivos con hidrógeno, v.gr., alcohilos, alcoxi, halógeno, nitro o ciano; cuando el substituyente es un átomo de halógeno, no debe estar sobre el átomo de carbono α , en cuya posición es reactivo con el hidrógeno.

R^1 , R^2 , R^4 y R^5 .- hidrógeno, flúor, los alcohilos de C_{1-6} de R, halogenoalcohilos, v.gr., clorometilo, cloroetilo, bromometilo, bromoetilo, yodometilo, yodoetilo, trifluorometilo, cloropropilo, bromopropilo, yodopropilo, clorobutilo, yodobutilo y sus análogos di y trihalogenados; alcoxi, v.gr., metoxi, etoxi, propoxis, butoxis, pentoxis y hexoxis y los correspondientes polialcoxi y alcoxialcohilos, v.gr., metoximetoxi, metoxietoxi, etoximetoxi, etoxietoxi, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, propoximetilo, isopropoximetilo, butoximetilo, isobutoximetilo, ter-butoximetilo, pentoximetilo, hexoximetilo, etc.

R^1 y R^2 pueden ser también cloro, bromo o yodo.

R^3 puede ser hidrógeno, grupos halógeno, alcoholilo, halogenoalcoholilo, alcoxi y alcoxialcoholilo de R^1 , R^2 , R^4 y R^5 , metiltio, etiltio, propiltio, CN, NO_2 , CF_3 ó R^3 pueden combinarse con R^1 ó R^2 para formar una cadena alcoholénica hasta de 4 átomos de carbono, formando así 5-amino-tetralinas aciladas y 4-aminoindanos acilados ilustrados típicamente en la patente de EE.UU. Nos. 3.875.228 anteriormente mencionada.

R^6 puede ser hidrógeno, los grupos alcoholilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, polialcoxi y alcoxialcoholilo

de C_{1-10} , de R; grupos oxoalcoholo correspondientes a los grupos alcoholo anteriores, v.gr., 2-oxobutilo, 3-oxopentilo, 4-oxohexilo, etc., los grupos cicloalcoholo de C_{3-7} , cicloalqueno, y alcoholcicloalcoholo de R; los grupos arilo y aralcoholo de C_{6-12} de R; amino y amino mono y di sustituido que contiene los grupos alcoholo, alqueno o alquinilo de C_{1-6} , anteriores; sulfinilo, sulfonilo y grupos sulfonato que pueden ser substituidos por los grupos alcoholo de C_{1-6} , alqueno, amino o amino substituido y los miembros R^6 anteriores que pueden estar substituidos con substituyentes tales como alcoholo, halógeno, hidroxilo, alcoxi, nitro, ciano o alcoholitio.

R^7 es halogenoalquilo de C_{1-5} , preferiblemente monohalogenoalcoholos de C_{1-2} , tales como clorometilo, cloroetilo, bromometilo, bromoetilo, yodometilo, yodoetilo, fluorometilo y fluoroetilo; dihalogenoalcoholos, tales como 1,1-diclorometilo, 1,1-dibromometilo, 1,1-diyodometilo, etc.

X es halógeno, especialmente cloro o bromo.
El procedimiento de la presente invención es particularmente adecuado para utilizarse en la preparación de las 2-halogenoacetanilidas N-substituidas anteriormente definidas, en las cuales R^1 , R^2 y R^6 son alcoholo de C_{1-6} , R^7 es monohalogenometilo, Y e Y^1 son oxígeno, a es cero y b es 1 ó 2, preferiblemente 1.

Los compuestos de la fórmula I preparados de conformidad con esta invención son compuestos conocidos. Los compuestos representantes de la fórmula I se describen en la técnica anterior descrita en la sección previa titulada "Descripción de la Técnica Anterior" y otra técnica

previa no citada en la presente. Por lo tanto, en la presente no se reivindican los compuestos per se de la fórmula I.

Los expertos en la técnica apreciarán que las
5 2-halogenoacetanilidas preferidas son un subgénero de las 2-
halogenoacilamidas N,N-di-substituidas. Consiguientemente,
el procedimiento de esta invención puede modificarse
de manera que quede dentro de la experiencia de esta técnica
10 en cuanto a la naturaleza y concentración de reactivos,
condiciones de temperatura, presión, tiempos de permanencia,
etc. de la reacción y la separación, para producir
otros compuestos dentro de un amplio género de dichas 2-
-halogenoacilamidas N,N-di-substituidas.

15

20

25

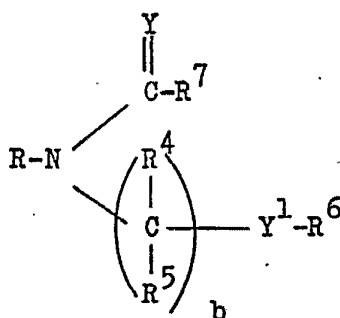
30

19018

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Procedimiento para la preparación y recuperación de halogenoacilamidas de la fórmula I



20 en donde R es hidrógeno, alcoholo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, polialcoxi, alcoxialcoholo, polialcoxialcoholo de C₁₋₁₈, cicloalcoholo, alcoholcicloalcoholo, cicloalquenilo de C₅₋₇, arilo, aralcoholo o alcarilo de C₆₋₁₈ ó dichos miembros R substituidos con radicales que son no reactivos con hidrógeno; R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno, flúor, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi o alcoxialcoholo de C₁₋₆; R⁶ es hidrógeno, alcoholo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, polialcoxi, alcoxialcoholo, oxoalcoholo de C₁₋₁₀, cicloalcoholo, alcoholcicloalcoholo inferior o cicloalquenilo de C₃₋₇, arilo o aralcoholo de C₆₋₁₂,

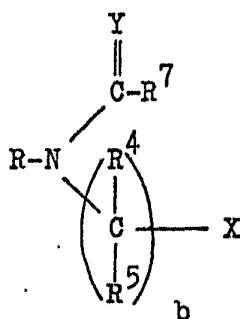
25

30

$-N(R^8)_2$ en donde R^8 es hidrógeno, alcoholo, alqueno, o alquino de C_{1-6} ; $-S(O)_c R^9$ ó $-OS(O)_c R^9$ en donde R^9 es hidrógeno, alcoholo, alqueno ó $-N(R^8)_2$ de C_{1-6} , o dichos miembros R^6 substituidos con alcoholo, alcoholo, halógeno, hidroxí, alcoxi, nitro o ciano; R^7 es mono o dihalogenoalcoholo de C_{1-5} ; Y y Y^1 son oxígeno o azufre y b es un entero de 1 a 4 inclusive, y c es un entero de 0 a 2 inclusive; caracterizado porque comprende realizar por lo menos una secuencia de operaciones de reacción/separación que comprenden: (A) hacer reaccionar un compuesto de la fórmula II

15

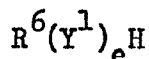
II



20

con un compuesto de la fórmula III

III



25

en donde R , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , Y , Y^1 , b y c son como se definió anteriormente, X es halógeno y e es 1 excepto cuando la valencia abierta de R^6 está sobre un átomo de oxígeno o azufre terminal cuando e es cero, en ausencia de fijadores de ácidos agregados, y (B) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (A) a una zona de separa

30

ción de la cual se separa rápidamente una mezcla compleja de HX subproducto, con dicho compuesto de la fórmula III y una corriente de producto que comprende predominantemente dicho compuesto de la fórmula I.

5 2ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha secuencia de procedimiento de reacción/separación se repite una pluralidad de veces para asegurar una conversión completa de dicho compuesto de la fórmula II a dicho compuesto de la fórmula I.

10

 3ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2ª, caracterizado además porque dicho procedimiento de reacción/separación se realiza en una secuencia de dos etapas que comprende: (A) hacer reaccionar en una

15 primera zona de reacción un compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula III; (B) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (A) a una primera zona de separación de la cual se separa rápidamente la mayor parte del HX subproducto, en forma de un complejo

20 con dicho compuesto de la fórmula III, y una corriente de producto que comprende predominantemente un compuesto de la fórmula I y compuesto de la fórmula II sin reaccionar; (C) dirigir dicha corriente de producto de la primera zona de separación a una segunda zona de reacción a la cual se

25 introduce también una cantidad adicional del compuesto de la fórmula III para reaccionar con el compuesto de la fórmula II sin reaccionar; (D) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (C) a una segunda zona de separación de la cual se separa rápidamente de modo

30 substancial todo el HX subproducto restante en forma de

un complejo con dicho compuesto de la fórmula III, y una corriente de producto constituida de dicho compuesto de la fórmula I e impurezas traza.

5 4ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque el paso (A) se conduce a una temperatura dentro de la escala de aproximadamente -25 a 125°C.

10 5ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque el paso (C) se conduce a temperaturas dentro de la escala de aproximadamente -25 a 175°C.

15 6ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque los pasos (B) y (D) se conducen a temperaturas y presiones suficientes para separar un complejo del compuesto de la fórmula III y haluro de hidrógeno de las corrientes efluentes de los pasos (A) Y (C).

20 7ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque el compuesto de la fórmula III se utiliza en una cantidad correspondiente a una relación molar mayor que 1:1 con respecto al compuesto de la fórmula II.

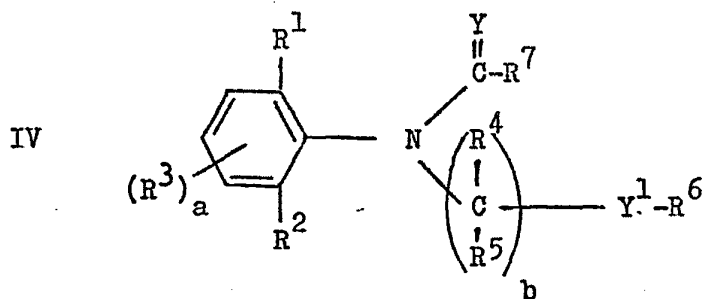
25 8ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 7ª, caracterizado además porque dicha relación molar está dentro de la escala de aproximadamente 2 a 100:1.

30 9ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque dicho complejo de HX con el compuesto de la fórmula III del paso (D) se alimenta a un sistema de recuperación del cual dicho com-

puesto de la fórmula III se separa del haluro de hidrógeno, se purifica y se recircula a los pasos (A) y/o (C).

10^a.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3^a, caracterizado además porque las temperaturas en los pasos (B) y (D) están dentro del intervalo de aproximadamente 50°C. a 175°C. y las presiones están dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 300 mm de Hg absolutos.

11^a.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado además porque dichos compuestos de la fórmula I son halogenoacetanilidas de la fórmula IV



25

en donde R¹ y R² son independientemente hidrógeno, halógeno, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi o alcoxialcoholo de C₁₋₆, R³ es hidrógeno, halógeno, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi, alcoxialcoholo o alcoholito de C₁₋₆, CN, NO₂ ó CF₃ ó R³ puede combinarse con R¹ ó R² para formar una cadena alcoholénica hasta de 4 átomos de carbono; R⁴ y R⁵ son independientemente hidrógeno, flúor, alcoholo, halogenoalcoholo, alcoxi o alcoxialcoholo de C₁₋₆, R⁶, R⁷, Y, Y¹, b y c son como se han definido en la reivindicación 1^a, y a es un entero de 0 a 3 inclusive.

30

1 12a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 11a, caracterizado además porque en dichas halogenoa-
cetanilidas, R¹, R² y R⁶ son alcoholos de C₁₋₆, R⁴ y R⁵ son
5 hidrógeno o alcoholos de C₁₋₆; R⁷ es monohalogenoalcoholo de
C₁₋₂, Y e Y¹ son oxígeno, a es cero y b es 1 ó 2.

13a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 12a, caracterizado además porque en dichas halogenoa-
cetanilidas, R¹ y R² son etilo; R⁴ y R⁵ son hidrógeno; R⁶
es alcoholo de C₁₋₆; R⁷ es 2-clorometilo y b es 1.

10 14a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 13a, caracterizado además porque R⁶ es metilo.

15a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 13a, caracterizado además porque R⁶ es etilo.

15 16a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 13a, caracterizado además porque R⁶ es un isómero de
propilo.

17a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 13a, caracterizado además porque R⁶ es un isómero de
butilo.

20 18a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 17a, caracterizado además porque dicho isómero de bu-
tilo es n-butilo.

25 19a.- Procedimiento de conformidad con la reivindi-
cación 11a, para la preparación y recuperación de alaclor,
caracterizado porque comprende realizar por lo menos una se-
cuencia de operaciones de reacción/separación que comprende
(A) hacer reaccionar metanol con 2', 6'-dietil-N-(clorome-
til)-2-cloroacetanilida a una relación molar de aproximada-
mente 2 a 100: 1 a temperaturas dentro del intervalo de a-
proximada mente 25°-65°C.

30

durante un período de aproximadamente 15 a 30 minutos en ausencia de fijadores de ácido agregados, y (B) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (A) a una zona de separación de la cual se separa rápidamente una mezcla compleja de HCl y metanol y una corriente de producto que comprende predominantemente alaclor.

20ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 19ª, caracterizado además porque dicha secuencia de reacción/separación se repite una pluralidad de veces para asegurar conversión substancialmente completa de 2', 6'-dietil-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida a alaclor.

21ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 20ª, caracterizado además porque comprende (A) hacer reaccionar, en una primera zona de reacción mantenida a aproximadamente 25-65°C., metanol con 2', 6'-dietil-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida a una relación molar de alimentación de aproximadamente 2-10:1, en ausencia de dichos fijadores de ácido, durante un período de aproximadamente 15 a 30 minutos; (B) dirigir una corriente efluente de la mezcla de reacción del paso (A) a una zona de destilación por evaporación instantánea, mantenida a temperaturas y presiones dentro de los intervalos de aproximadamente 50-100°C. y 30-300 mm de Hg absolutos, de donde se separa una mezcla compleja de metanol y la mayor parte del HCl subproducto, y una corriente de producto que comprende predominantemente alaclor y 2', 6'-dietil-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida sin reaccionar; (C) dirigir dicha corriente de producto de la primera zona de separación a una segunda zona de reacción mantenida a aproximadamente 25-65°C., dentro de la cual se introduce también una cantidad

adicional de metanol para reaccionar con dicha 2',6'-dietil-
-N-(clorometil)-2-cloroacetanilida sin reaccionar, en una
cantidad que corresponde a la cantidad usada en la primera
zona de reacción, durante un período de aproximadamente 15
5 a 30 minutos; (D) dirigir una corriente efluente de la mez-
cla de reacción del paso (C) a una segunda zona de destila-
ción por operación instantánea mantenida a temperaturas y
presiones dentro de los intervalos de aproximadamente 50 a
100°C y 30 a 300 mm de Hg absolutos, de donde se separa una
10 mezcla compleja que comprende metanol y substancialmente
todo el HCl subproducto, restante, y una corriente de pro-
ducto constituida de alaclor e impurezas traza.

22ª.- Procedimiento de conformidad con la rei-
vindicación 21ª, caracterizado además porque dicho comple-
15 jo de metanol y HCl de los pasos (B) y (D) se combinan y
alimentan a un sistema de recuperación de metanol del cual
se separa HCl y el metanol recuperado se purifica y recir-
cula a los pasos (A) y/o (C).

23ª.- Procedimiento de conformidad con la rei-
vindicación 22ª, caracterizado además porque el tiempo de
20 permanencia de dicha mezcla de reacción en dichas zonas de
destilación por evaporación instantánea de los pasos (B) y
(D) es menor que 0,5 minutos.

24ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION Y RE-
25 CUPERACION DE HALOGENOACILAMIDAS.

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

30

19018

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

Madrid, 11.FEB.1978

5

P. A. Alberto de Eizaburu
Por Poder



10

15

20

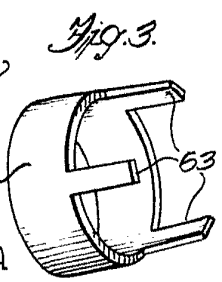
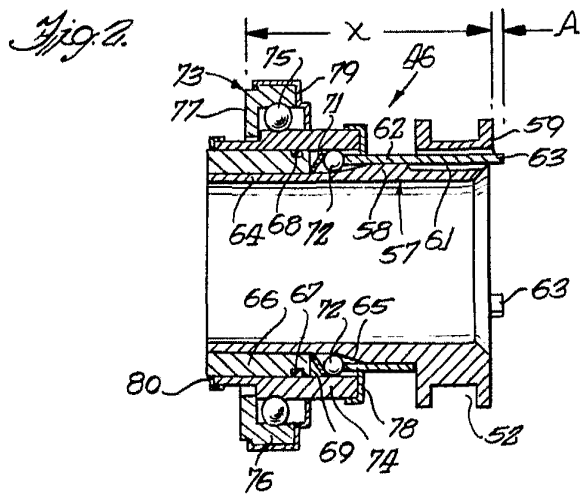
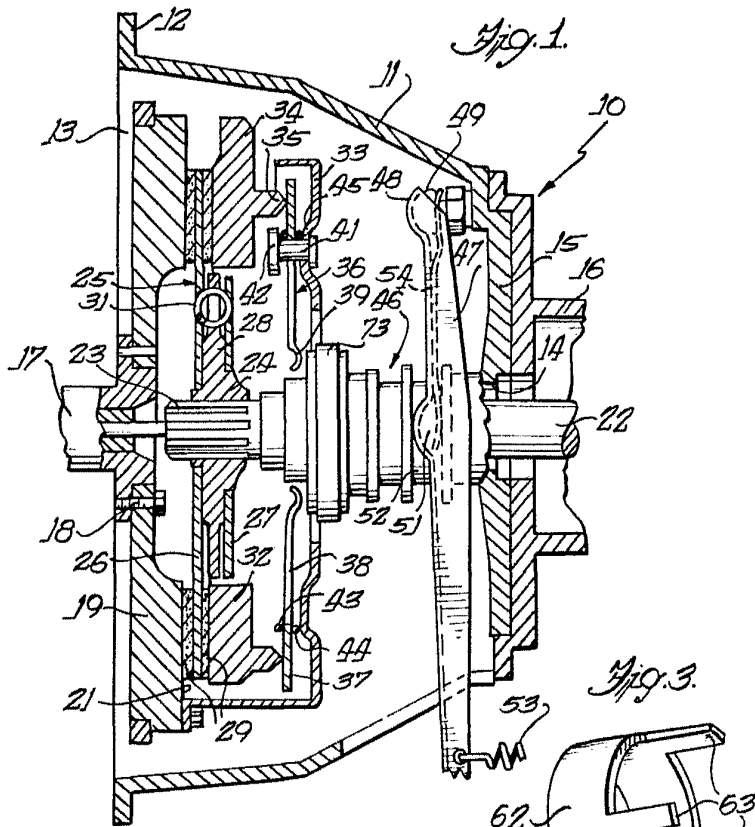
25

30

19018

MPB.-

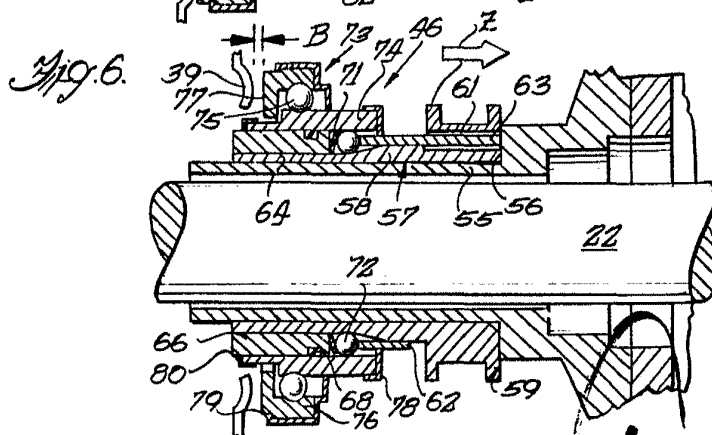
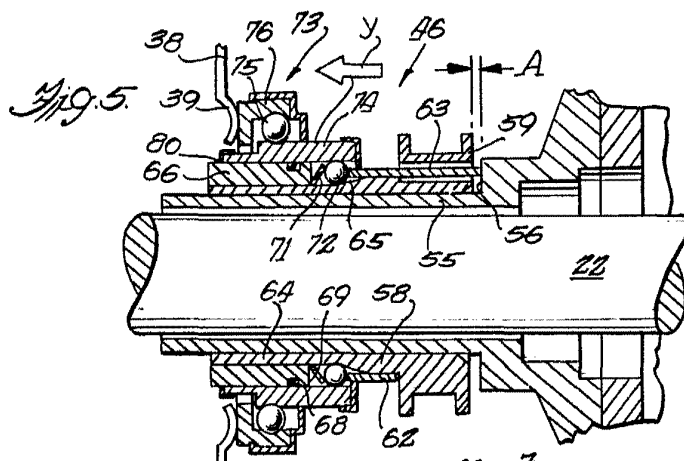
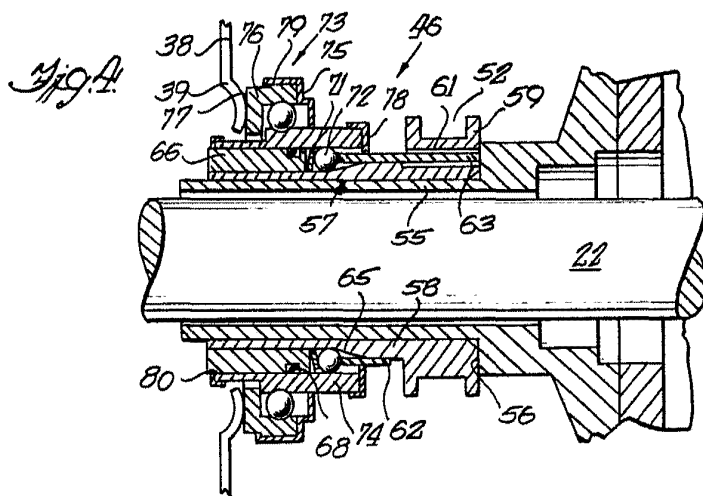
67847



Alberto de Elaburo
Per Poder,

de Elaburo

57047



Albert de Elzabury
For Patent