

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

MNL



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	19 A 1
21	473.374	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	14 SEPTIEMBRE 1978	

5 MAR. 1979

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
833.126	14-9-77	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2,3,5- TRICLOROPIRIDINA.

71 SOLICITANTE (S)
THE DOW CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2030 Abbott Road- Midland, Michigan - ESTADOS UNIDOS

75 INVENTOR (ES)
Carl Temple Redemann.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2,3,5-tricloropiridina.

La 2,3,5-tricloropiridina es un compuesto conocido. Se trata de un material cristalino que funde a 48-48,5°C.

5 La 2,3,5-tricloropiridina es útil como intermediario para la preparación de diversos compuestos con actividad pesticida. Por ejemplo, el compuesto tricloro puede ser tratado con un hidróxido metálico alcalino, empleando técnicas convencionales, para preparar 3,5-dicloro-2-piridinol. El piridinol puede hacerse reaccionar después con un fosforocloridato o un fosforocloridato para preparar tóxicos útiles para el control de ácaros, insectos, organismos bacterianos y fúngicos, como describe la patente estadounidense número 3.244.586.

15 La 2,3,5-tricloropiridina puede prepararse por diversos métodos. Sell y colaboradores describen la reacción de piridina y pentacloruro de fósforo en un tubo sellado a 210-220°C, J. Chem. Soc. 73, 437 (1888). Sell, J. Chem. Soc. 93, 437 (1908) sugiere la cloración de hidrocloreto de piridina con cloro gaseoso a 115-120°C durante un periodo prolongado de tiempo. En un procedimiento similar, el hidrocloreto de piridina se trata con cloro líquido a 80-225°C y una presión de HCl superior a 30 psig (3 atmósferas absolutas), como describe la patente estadounidense 3.732.230.

25 Los métodos citados de la técnica anterior son útiles para la preparación de 2,3,5-tricloropiridina con pequeños rendimientos a escala de laboratorio, pero estos métodos son demasiado costosos para ser usados a escala comercial. Por lo tanto, se busca un procedimiento más práctico.

1 Esta invención proporciona un procedimiento para la pre-
paración de 2,3,5-tricloropiridina que consiste en hacer
reaccionar, a un pH de 11 ó más alto y a una temperatura de
unos 20 a unos 100°C, un reactivo de piridina, seleccionado
5 entre 2,3,5,6-tetracloropiridina y pentacloropiridina con 1
a 3 átomos-gramo de cinc por átomo-gramo de cloro que ha de
ser eliminado, en presencia de un reactivo alcalino y de un
medio de reacción no miscible con agua.

10 Mediante este procedimiento, puede obtenerse 2,3,5-tri-
cloropiridina de gran pureza y con un alto rendimiento.

15 Para llevar a cabo el procedimiento de esta invención,
la 2,3,5,6-tetracloropiridina o la pentacloropiridina reac-
tivas se mezclan con el medio de reacción y con una canti-
dad del reactivo alcalino suficiente para mantener la mez-
cla a un pH de 11 como mínimo, preferiblemente de 12 a 14,
y cinc metálico. La reacción es completa generalmente en 1 a
120 horas aproximadamente. La temperatura más conveniente
empleada es la de reflujo de la mezcla. El cinc metálico o
el reactivo alcalino pueden agregarse a la mezcla antes o
20 después de llevarla a la temperatura de reacción. La secuen-
cia de adición de las sustancias reaccionantes no es crítica.

25 Aunque el cinc reacciona separando el cloro en forma
equimolecular, se prefiere emplear un exceso de cinc para
garantizar la terminación de la reacción. Por lo tanto, el
cinc se emplea en una relación de 1 a 3 átomos-gramo de cinc
por átomo-gramo de cloro que ha de ser separado.

30 Es importante efectuar la reacción en presencia de un
medio fuertemente alcalino, encontrándose la mezcla de reac-
ción a un pH de 11 como mínimo, ya que a un pH más bajo la
tetracloropiridina es más fácilmente reducida a la dicloro-

1 piridina, disminuyendo el rendimiento de la 2,3,5-tricloro-
piridina deseada.

5 Una vez terminada la reacción, se enfría la mezcla y,
como sin dilución con agua, se filtra para separar el cinc
que no haya reaccionado y otros subproductos. La torta del
filtro se lava con un disolvente como, por ejemplo, tolueno
o benceno para extraer cualquier producto adherido a la mis-
ma. Si se desea, el disolvente puede agregarse a la mezcla
10 de reacción antes de filtrar. Después el disolvente se sepa-
ra por evaporación. Si se desea, el producto puede ser puri-
ficado todavía más mediante destilación fraccionada u otras
técnicas convencionales.

15 Los disolventes no miscibles con agua representativos
de los que pueden emplearse en esta invención son, por ejem-
plo, xileno, tolueno, benceno, hexano, heptano, etilbenceno
y anisol.

20 Los reactivos alcalinos representativos para uso en es-
ta invención son la etilendiamina, trietilamina, hidróxido
amónico y los hidróxidos de sodio, potasio, litio, cesio y
rubidio.

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención.

EJEMPLO 1

25 En un matraz cónico de 3 bocas y 5 litros de capacidad,
provisto de refrigerante de reflujo, calentador, termómetro
y agitador mecánico, se introducen 251 g (1,0 moles) de pen-
tacloropiridina, 500 ml de tolueno y 1,25 litros de hidróxi-
do sódico 8 N. La mezcla se calienta con agitación a 90°C,
se añaden a la misma 260 g (4,0 átomos-gramo) de cinc en pol-
vo y después la mezcla se calienta a reflujo durante 2,75 ho-
30 ras. El pH de la mezcla es 14-15. La mezcla de reacción se

1 enfría a la temperatura ambiente y se filtra para separar la
materia insoluble. La torta del filtro se lava con tolueno
y el tolueno de lavado se combina con el filtrado de la mez-
cla de reacción. Se separa el tolueno. Por destilación frac-
5 cionada de la mezcla se obtienen 126 g de un líquido incol-
oro que hierve a 105-115°C a 30 mm de Hg y está constituido
por aproximadamente un 92 % de 2,3,5-tricloropiridina. Por
recristalización del producto en hexano, enfriando a -20°C,
se obtienen 80 g de un producto cristalino con una pureza su-
10 perior al 99 %. El producto funde a 47-48°C y por análisis
se halla que su contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno
es del 32,9, 1,2 y 7,8 %, respectivamente, frente a unas can-
tidades teóricas del 32,9, 1,2 y 7,7 %, respectivamente.

EJEMPLO 2

15 En un matraz de 3 bocas y 500 ml de capacidad, provis-
to de refrigerante de reflujo, calentador, termómetro y agi-
tador, se introducen 200 ml (1,2 moles) de hidróxido amónico
6 N, 39,0 g (0,60 átomos-gramo) de cinc en polvo, 100 ml de
tolueno y 25,1 g (0,1 moles) de pentacloropiridina. El pH de
20 la mezcla es 12,6. La mezcla se calienta a 70°C con agita-
ción y se mantiene en estas condiciones durante 35 horas.
Transcurrido este periodo, la mezcla de reacción se enfría a
20°C y se filtra para separar la materia insoluble. La torta
del filtro se lava con tolueno y el tolueno se combina con
25 el filtrado y se concentra por destilación. El rendimiento
de 2,3,5-tricloropiridina es de 9,39 g (52 % del teórico).

EJEMPLO 3

30 En un matraz cónico de 3 bocas y 5 litros de capacidad,
provisto de refrigerante de reflujo, calentador, termómetro
y agitador, se introducen 251,0 g (1,0 moles) de pentacloro-

1 piridina, 500 ml de benceno y 1,25 litros de hidróxido sódico 8 N (10 moles). La mezcla se calienta a 75°C con agitación. En este momento se añaden 260,0 g (4,0 átomos-gramo)
5 de cinc en polvo y la mezcla se calienta a reflujo a unos 79°C durante un tiempo de reacción total de 5 horas. El pH de la mezcla de reacción es 14-15. Una vez completada la reacción, la mezcla se enfría a la temperatura ambiente y se filtra para separar la materia insoluble. La torta del filtro se lava con benceno y el benceno de lavado se combina con
10 el filtrado. El rendimiento de 2,3,5-tricloropiridina es de 140,9 g (77 % del teórico).

EJEMPLO 4

15 En un matraz de 3 bocas y 5 litros de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, calentador, termómetro y agitador, se introducen 216,9 g (1,0 moles) de 2,3,5,6-tetracloropiridina, 500 ml de benceno, 1,0 litros de hidróxido sódico 8 N y 130,7 g (2,0 átomos-gramo) de cinc en polvo. El pH de la mezcla es 14-15 y la mezcla se calienta a la temperatura de reflujo con agitación durante 7 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla se enfría y filtra. La torta del filtro se lava con benceno y el benceno de lavado se combina con el filtrado. El rendimiento de 2,3,5-tricloropiridina es de 131,35 g (72 % del teórico).

20 Siguiendo los procedimientos anteriores, en otras operaciones adicionales se obtienen rendimientos similares del producto 2,3,5-tricloropiridina. En la siguiente Tabla I se resumen otras operaciones adicionales, utilizando tolueno como disolvente.

TABLA I

Temperatura, °C	Moles de pentacloropiridina	Relación molar de cinc a pentacloropiridina	Tiempo de reacción en horas, para obtener un rendimiento mg ximo	Base	pH	Relación molar de base a pentacloropiridina	Rendimiento de 2,3,5-tricloro piridina Gramos %
70°C	0,10	6:1	35	NH ₄ OH 6 N	12,6	12:1	11,49 63
70°C	0,10	6:1	17	NaOH 6 N	14-15	12:1	10,76 59
90°C	0,10	3:1	3,8	NaOH 6 N	14-15	12:1	11,86 65
90°C	0,10	4,5:1	25	NaOH 6 N	14-15	6:1	8,03 ~44
90°C	0,10	4,5:1	4	NaOH 6 N	14-15	9:1	9,85 54
90°C	0,10	4,5:1	3	NaOH 8 N	14-15	9:1	12,04 66
23°C	0,10	4,5:1	114	NaOH 8 N	14-15	9:1	4,56 ~25
96°C	0,10	4,5:1	5	NaOH 10 N	14-15	9:1	11,31 62

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

1
5
10
15
20
25
30

Temperatura, °C	Moles de pentaclo ropiridina	Relación molar de cinc a pen- tacloropiridi- na	Tiempo de reac- ción en horas, para obtener un rendimiento má- ximo	Base
70°C	0,10	6:1	35	NH ₄ OH 6 N
70°C	0,10	6:1	17	NaOH 6 N
90°C	0,10	3:1	3,8	NaOH 6 N
90°C	0,10	4,5:1	25	NaOH 6 N
90°C	0,10	4,5:1	4	NaOH 6 N
90°C	0,10	4,5:1	3	NaOH 8 N
23°C	0,10	4,5:1	114	NaOH 8 N
96°C	0,10	4,5:1	5	NaOH 10 N

TABLA I

Tiempo de reacción en horas, para obtener un rendimiento máximo	Base	pH	Relación molar de base a pentacloropiridina	Rendimiento de 2,3,5-tricloro piridina	
				Gramos	%
35	NH ₄ OH 6 N	12,6	12:1	11,49	63
17	NaOH 6 N	14-15	12:1	10,76	59
3,8	NaOH 6 N	14-15	12:1	11,86	65
25	NaOH 6 N	14-15	6:1	8,03	~44
4	NaOH 6 N	14-15	9:1	9,85	54
3	NaOH 8 N	14-15	9:1	12,04	66
114	NaOH 8 N	14-15	9:1	4,56	~25
5	NaOH 10 N	14-15	9:1	11,31	62

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de 2,3,5-tri
cloropiridina que consiste en hacer reaccionar, a un pH de
11 ó más alto y a una temperatura de unos 20° a unos 100°C,
un reactivo de piridina seleccionado entre 2,3,5,6-tetracloro-
10 piridina y pentacloropiridina con 1 a 3 átomos-gramo de
cinc por átomo-gramo de cloro que ha de ser separado, en pre-
sencia de un reactivo alcalino y de un medio de reacción no
miscible con agua.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de re-
caer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO
15 PARA LA PREPARACION DE 2,3,5-TRICLOROPIRIDINA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente me-
20 moria descriptiva, que consta de ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 14^o Septiembre 1.978

BERNARDO UNGRIA

P. U.

20

25

30