

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 187**

51 Int. Cl.:

C02F 1/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2001 E 01938440 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1299308**

54 Título: **Procedimiento químico de extracción**

30 Prioridad:

03.07.2000 GB 0016336

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2013

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)
European Regional Centre - Priestley Road
Surrey Research Park
Guildford Surrey GU2 7YH, GB**

72 Inventor/es:

**JONES, RAYMOND VINCENT HEAVON;
WHITE, JENNIFER ANN;
MURRAY, JOANNE, EMMA;
CROMBIE, BARRY, STUART;
ROUNTREE, JAMES, SAMUEL, SHANE y
CAMPBELL, JACQUELINE, ANN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 401 187 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento químico de extracción

5 Esta invención se refiere a un procedimiento químico y, más particularmente, a un procedimiento para extraer sales orgánicas a partir de disoluciones acuosas.

Se sabe que ciclohexanona se utiliza para extraer determinado material orgánico a partir de medios acuosos (véanse, por ejemplo, los documentos US 5801241 y US 4208280). Un artículo de Ya. I. Korenman *et al* en *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 71, N° 3 [1998], 532-534 comenta la extracción de fenol con ciclohexanona a partir de disoluciones salinas acuosas e indica que la extracción más eficaz se consigue a un pH de aproximadamente 2.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un procedimiento para extraer a partir de disolución acuosa la sal de metal alcalino o de amonio de un fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol, que comprende poner en contacto una disolución acuosa, alcalina o neutra, de la sal de metal alcalino o de amonio en la que está disuelto un fluoruro, cloruro, bromuro, hidróxido, nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, sulfuro, tiosulfato, fosfato, hidrógeno-fosfato, carbonato, bicarbonato, cianato, cianuro, tiocianato, borato, clorato, clorito, hipoclorito, perclorato, cromato, dicromato o permanganato de metal alcalino o de amonio con un disolvente orgánico parcialmente miscible en agua con el fin de transferir la disolución acuosa de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol al disolvente, al tiempo que se retienen las fases acuosa y de disolvente separadas y, después de ello, separar la fase de disolvente que contiene la sal de metal alcalino o de amonio y agua a partir de la fase acuosa, siendo la relación de disolvente a agua en la fase de disolvente separada de 0,5:1 a 10:1 p/p.

La elección de disolvente se determina por su capacidad de extraer una cantidad suficiente de la disolución acuosa de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o del correspondiente tiol de modo que la relación de disolvente a agua en la fase de disolvente separada sea de 0,5:1 a 10:1 p/p, por ejemplo de 0,5:1 a 5:1 p/p y, típicamente, de 0,5:1 a 3:1 p/p.

La relación disolvente:agua se determina fácilmente por técnicas analíticas convencionales. Así, el contenido en agua de la fase de disolvente separada se puede medir utilizando un aparato Metrohm 784 KFP Titrimo (suministrado por Metrohm Ltd CH-9101 Herisau Suiza) que incorpora reactivos Hydranal-Composite 5K e Hydranal-Ketosolver. Estos reactivos son suministrados por Riedel-de Haen Laborchemikalien GmbH and Co.KG, apartado postal 10 02 62, F-30918 Seelze, Alemania. El contenido en sal se puede medir mediante una titulación convencional con ácido clorhídrico y el contenido en disolvente se puede luego calcular mediante la diferencia.

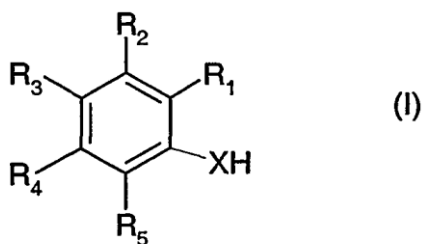
Disolventes adecuados incluyen aquellos disolventes que pueden disolver de 5 a 50% p/p, por ejemplo de 5 a 30% p/p de agua. Estos incluyen alcoholes tales como *n*-butanol y alcohol *iso*-butílico, cetonas tales como metil-etil-cetona, y cicloalcanonas.

Cicloalcanonas adecuadas incluyen ciclopentanona, ciclohexanona y cicloheptanona, y cicloalcanonas sustituidas con alquilo tales como 2- y 3-metilciclopentanona, 2,2- y 2,4-dimetilciclopentanona, 2-, 3- y 4-metilciclohexanona, 2,2- y 2,6-dimetilciclohexanona, 2,2,6-trimetilciclohexanona, 4-etilciclohexanona, 2-*terc*-butilciclohexanona, 4-*terc*-butilciclohexanona. Se prefieren cicloalcanonas C₅₋₇ no sustituidas, especialmente ciclohexanona no sustituida. La cantidad de disolvente utilizada será normalmente de 1 a 8 moles, por ejemplo 1 a 6 moles, típicamente 4 moles por cada mol de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol presente.

El fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol puede ser cualquier fenol, tiofenol, 1- ó 2-naftol o tionaftol no sustituido o sustituido, hidroxí- o mercaptoantraceno tal como 1- ó 2-hidroxiantraceno, o hidroxí- o mercapto-fenantreno tal como 1-, 2-, 3-, 4- ó 9-hidroxifenantreno.

De manera adecuada es un compuesto de la fórmula general (I):

55



en donde X es S u O y uno cualquiera de R₁ a R₅ es H o un sustituyente estable en las condiciones del procedimiento, o R₁ y R₂ o R₂ y R₃ se unen para formar un sistema de anillo condensado o un grupo estable. Típicamente, X es S u O y uno cualquiera de R₁ a R₅ es H; halo, alquilo, haloalquilo, alcoxilquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxialcoxi, alquiltio, haloalquiltio, ciano, nitro, amino, alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, fenilo, fenoxi o fenilalquilo, o R₁ y R₂ o R₂ y R₃ se unen para formar un anillo de benceno condensado o un sistema de anillo de naftaleno en el que el anillo de benceno o el sistema de anillo de naftaleno porta opcionalmente uno o más de los sustituyentes individuales definidos para R₁ a R₅ anteriores.

Restos alquilo, incluidos los restos alquilo de haloalquilo, alcoxi, alquiltio, etc., contienen habitualmente de 1 a 6, típicamente de 1 a 4 átomos de carbono en forma de cadenas lineales o ramificadas. Ejemplos son metilo, etilo, *n*- e *iso*-propilo, *n*-, *sec*-, *iso*- y *terc*-butilo, *n*-pentilo y *n*-hexilo.

Halo incluye flúor, cloro, bromo y yodo. Lo más habitualmente es flúor o cloro.

Haloalquilo es típicamente trifluorometilo y haloalcoxi es típicamente trifluorometoxi.

Alquilcarbonilo es típicamente acetilo y fenilalquilo es típicamente bencilo.

Metales alcalinos incluyen litio, sodio y potasio. Sodio y potasio se prefieren tanto para la sal de metal alcalino del fenol, etc., como para el fluoruro de metal alcalino, etc. El potasio es especialmente preferido.

El procedimiento de la invención es de particular interés para extraer sales de metales alcalinos o de amonio de un compuesto de fórmula (I), en que X es S u O (especialmente O), cada uno de R₁ a R₅ es H, o uno de R₁ a R₅ es flúor, cloro, bromo, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, trifluoro-metilo, trifluorometoxi, ciano o nitro, o R₁ y R₂ o R₂ y R₃ se unen para formar un anillo de benceno condensado que porta opcionalmente un sustituyente definido para R₁ a R₅ anterior, y los otros son H.

El procedimiento es de especial interés para extraer sales de metales alcalinos de 2-cianofenol y 3-hidroxibenzotrifluoruro.

El fluoruro, cloruro, bromuro, hidróxido, nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, sulfuro, tiosulfato, fosfato, hidrógeno-fosfato, carbonato, bicarbonato, cianato, cianuro, tiocianato, borato, clorato, clorito, hipoclorito, perclorato, cromato, dicromato o permanganato de metal alcalino o de amonio, que se disuelve en la disolución acuosa alcalina o neutra de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol, se requiere para efectuar la separación de las fases acuosa y orgánica y aumentar la eficacia de la extracción. El más adecuado es un fluoruro, cloruro, sulfato o fosfato de sodio o potasio. El catión del fluoruro de metal alcalino o de amonio, etc., puede ser el mismo o diferente del catión de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, etc., pero a menudo serán el mismo. Cuando se utiliza un catión diferente, puede producirse un intercambio de cationes. Por ejemplo, se puede extraer la sal de potasio del fenol, etc., cuando se utiliza sulfato de potasio junto con la sal de amonio del fenol, etc.

La cantidad de fluoruro de metal alcalino o de amonio, etc. utilizada será normalmente de al menos 0,5 moles, habitualmente de 1,0 moles por cada mol de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, etc., presente.

En un aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para extraer a partir de disolución acuosa una sal de metal alcalino de 2-cianofenol o 3-hidroxibenzotrifluoruro, que comprende poner en contacto una disolución alcalina acuosa de la sal de metal alcalino, en la que está disuelto un haluro, sulfato o fosfato de metal

alcalino, con una cicloalcanona con el fin de transferir la sal de metal a la cicloalcanona y, después de ello, separar la cicloalcanona que contiene la sal de metal a partir de la disolución acuosa.

5 La disolución acuosa de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, etc., puede prepararse tratando el fenol, etc., con un hidróxido de metal alcalino en agua con o sin el fluoruro de metal alcalino o de amonio, etc. presente. Si no está presente, se puede añadir después. Alternativamente, la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, etc. puede formarse previamente. En este caso, la disolución acuosa se puede mantener neutra o hacer alcalina mediante la adición de una base tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino o de amonio.

10 El procedimiento de la invención se lleva a cabo convenientemente añadiendo el disolvente orgánico a la disolución acuosa alcalina o neutra de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, etc. que contiene el fluoruro de metal alcalino o un fluoruro de amonio, etc., o *viceversa*, sacudiendo o agitando de otro modo el sistema bifásico hasta que no se extraiga sal adicional alguna en la fase de disolvente orgánico, y separando las dos fases. La extracción se puede llevar a cabo eficazmente a la presión atmosférica y a una temperatura de 0°C a 90°C, normalmente de 15°C a 80°C, por ejemplo de 20°C a 70°C, especialmente de 50°C a 70°C y, típicamente, a aproximadamente 60°C. El tiempo de agitación óptimo dependerá de la cantidad de disolución a extraer, de la cantidad de disolvente utilizado para llevar a cabo la extracción, de la temperatura y de la eficacia de agitación. Por ejemplo, para extracciones a pequeña escala en las que se extraen aproximadamente 0,03 moles de la sal de metal alcalino o de amonio a partir de aproximadamente 0,3 moles de agua, 30 minutos de agitación a 60°C utilizando 0,12 moles de disolvente son habitualmente suficientes para extraer la mayor parte de la sal de metal alcalino o de amonio.

Los ejemplos que se presentan aquí en lo que sigue muestran cómo la extracción se puede realizar por tandas, pero resultará evidente que también se puede hacer mediante extracción continua o en contracorriente utilizando técnicas de tratamiento químicas convencionales.

25 2-cianofenol y 3-hidroxibenzotrifluoruro son compuestos intermedios útiles en la fabricación, por ejemplo, productos agroquímicos y convenientemente se extraen en forma de sales de metales alcalinos o de amonio directamente a partir del medio acuoso en el que se preparan.

30 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los que:
g = gramos CG = cromatografía de gases
mol = moles °C = grados centígrados

EJEMPLO 1

35 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 3-hidroxibenzotrifluoruro a partir de una disolución acuosa que contiene fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

40 Una disolución de escamas de hidróxido de potasio (2,05 g, a una concentración de 95%, 0,03 moles), fluoruro de potasio (1,65 g, 0,03 moles) y 3-hidroxibenzotrifluoruro (4,8 g, 0,03 moles) en agua (5,2 g) se agitó durante una hora a 60°C. Se cargó ciclohexanona (11,5 g, 0,12 mol) y la disolución se agitó durante 30 minutos adicionales a 60°C.

45 La disolución se transfirió a un embudo de separación caldeado, en donde se permitió que se separara en dos fases nítidas. Se separó la fase sustancialmente acuosa inferior (4,5 g), seguida de la fase sustancialmente orgánica superior (18,91 g). El análisis por CG cualitativo demostró que la disolución de ciclohexanona contenía la sal de potasio de 3-hidroxibenzotrifluoruro en una recuperación de aproximadamente el 77%.

EJEMPLO 2

50 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contiene fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

55 Una disolución de escamas de hidróxido de potasio (2,05 g, a una concentración de 95%, 0,03 moles), fluoruro de potasio (1,65 g, 0,03 moles) y 2-cianofenol (3,5 g, 0,03 moles) en agua (5,2 g) se agitó durante una hora a 60°C. Se cargó ciclohexanona (11,5 g, 0,12 mol) y la disolución se agitó durante 30 minutos adicionales a 60°C.

La disolución se transfirió a un embudo de separación caldeado, en donde se permitió que se separara en dos fases nítidas. Se separó la fase sustancialmente acuosa inferior (4,12 g), seguida de la fase sustancialmente orgánica superior (17,02 g). El análisis por CG cualitativo demostró que la disolución de ciclohexanona contenía la

ES 2 401 187 T3

sal de potasio de 2-cianofenol en una recuperación de aproximadamente el 63%.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo ilustra adicionalmente la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contiene fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

10 2-cianofenol (3,6 g a una concentración del 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 mol) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora y luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

15 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,2 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 21,6 g.

La fase orgánica contenía 27,7% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 21,2% de la sal de potasio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que el 97% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

20 El método analítico y el cálculo utilizados se describen a continuación.

Una muestra de la sal de metal extraída en disolvente (~ 0,5 g) se pesó con precisión y se disolvió en agua desionizada (50 ml). Luego se añadió una disolución al 1% estandarizada de hidróxido de potasio (1 ml) y la disolución se tituló con una disolución 0,1 M de ácido clorhídrico. Los resultados se calculan como sigue.

25 Contenido en sal (%) = $\frac{(EP2 - EP1) \times C32 \times C02}{C00 \times 100}$

EP1 volumen de ácido clorhídrico añadido hasta el primer punto final

EP2 volumen de ácido clorhídrico añadido hasta el segundo punto final

C00 peso de la muestra

30 C02 peso molecular de la sal

C32 factor de corrector de la concentración para el ácido clorhídrico,

en que: EP1 = 0,82 ml; EP2 = 7,688 ml; C00 = 0,5084 g; C02 = 157; C32 = 1

35 Contenido en sal (%) = $\frac{6,868 \times 1 \times 157}{0,5084 \times 100} = 21,2$

EJEMPLO 4

40 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 3-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contiene fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

45 3-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

50 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,3 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 21,5 g.

La fase orgánica contenía 25,9% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 20,5% de la sal de potasio del 3-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que el 94% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

55

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 4-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

5 4-cianofenol (3,8 g, a una concentración de 95%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,7 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 21,1 g.

15 La fase orgánica contenía 21,9% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 23,0% de la sal de potasio del 4-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que > 99% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 6

20 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-bromofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

25 2-bromofenol (5,3 g, a una concentración de 98%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,120 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

30 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 7,2 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 22,9 g.

35 La fase orgánica contenía 24,6% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 27,1% de la sal de potasio del 2-bromofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que el 98% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 7

40 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 3-bromofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

45 3-bromofenol (5,3 g, a una concentración de 98%, 0,030 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

50 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,0 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 23,3 g.

La fase orgánica contenía 23,2% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 27,6% de la sal de potasio del 3-bromofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que > 99% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-nitrofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

ES 2 401 187 T3

5 2-nitrofenol (4,3 g, a una concentración de 98%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 7,5 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 21,0 g.

10 La fase orgánica contenía 20,5% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 25,2% de la sal de potasio del 2-nitrofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que > 99% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 9

15 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 1-naftol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

20 1-naftol (4,4 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

25 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 7,0 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 22,7 g.

30 La fase orgánica contenía 21,9% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 23,3% de la sal de potasio del 1-naftol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 97% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 10

35 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 1-bromo-2-naftol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

40 1-bromo-2-naftol (6,9 g, a una concentración de 97%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

45 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 13,3 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 18,8 g.

La fase orgánica contenía 10,4% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 14,8% de la sal de potasio del 1-bromo-2-naftol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 36% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

50 EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 7-metoxi-2-naftol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

55 7-metoxi-2-naftol (5,4 g, a una concentración de 98%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,4 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 23,7 g.

- 5 La fase orgánica contenía 25,8% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 26,1% de la sal de potasio del 7-metoxi-2-naftol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 97% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 12

- 10 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-tionaftol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

- 15 2-tionaftol (4,9 g, a una concentración de 98%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

- 20 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,9 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 21,9 g.

- 25 La fase orgánica contenía 25,9% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 20,0% de la sal de potasio del 2-tionaftol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 74% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 13

- 30 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-clorobencenotiol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

- 35 2-clorobencenotiol (4,4 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

- 40 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 6,5 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 22,3 g.

- La fase orgánica contenía 31,8% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 21,4% de la sal de potasio del 2-clorobencenotiol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 87% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

- 45 EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en *n*-butanol a 60°C.

- 50 2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió *n*-butanol (9,0 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

- 55 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 5,5 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 19,5 g.

La fase orgánica contenía 36,3% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 23,4% de la sal de potasio del 2-

ES 2 401 187 T3

cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 97% de la sal se había extraído en el *n*-butanol.

EJEMPLO 15

5 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en metil-etil-cetona a 60°C.

2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió metil-etil-cetona (8,7 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

15 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 4,8 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 19,6 g.

La fase orgánica contenía 42,9% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 23,4% de la sal de potasio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 97% de la sal se había extraído en la metil-etil-cetona.

20

EJEMPLO 16

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en alcohol isobutílico a 60°C.

25

2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fluoruro de potasio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió alcohol isobutílico (9,1 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

30

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 5,9 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 19,5 g.

35 La fase orgánica contenía 35,7% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 23,0% de la sal de potasio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 95% de la sal se había extraído en el alcohol isobutílico.

EJEMPLO 17

40

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía fluoruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

45 2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió fosfato de potasio (6,6 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

50 Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 12,5 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 20,0 g.

La fase orgánica contenía 26,3% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 24,7% de la sal de potasio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que > 99% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

55

EJEMPLO 18

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que

ES 2 401 187 T3

contenía cloruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió cloruro de potasio (2,3 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 4,1 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 29,4 g.

La fase orgánica contenía 28,5% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 14,0% de la sal de potasio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 87% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 19

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía cloruro de potasio en ciclohexanona a 60°C.

2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), disolución acuosa de hidróxido de potasio (6,7 g, a una concentración de 30% p/p, 0,036 moles) y agua (6 g, 0,3 moles) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió cloruro de sodio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 0,6 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 26,8 g.

La fase orgánica contenía 48,1% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 17,2% de la sal del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 98% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 20

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de sodio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía cloruro de sodio en ciclohexanona a 60°C.

2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), hidróxido de sodio (1,5 g, a una concentración de 97% p/p, 0,036 moles) y agua (9,5 g) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió cloruro de sodio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante 30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 4,5 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 21,8 g.

La fase orgánica contenía 33,6% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 20,8% de la sal de sodio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 96% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 21

Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa que contenía cloruro de sodio en ciclohexanona a 60°C.

2-cianofenol (3,6 g, a una concentración de 99%, 0,03 moles), carbonato de potasio (5,1 g, a una concentración de 98% p/p, 0,036 moles) y agua (17,8 g) se cargaron a un tubo agitado y se calentaron hasta 60°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, luego se añadió cloruro de sodio (1,8 g, 0,03 moles) y se agitó durante 15 minutos adicionales. Después se añadió ciclohexanona (11,8 g, 0,12 moles) y la mezcla se agitó a 60°C durante

30 minutos. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C.

Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 19,3 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 19,0 g.

5 La fase orgánica contenía 34,5% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 23,8% de la sal del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 96% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

EJEMPLO 22

10 Este ejemplo ilustra la extracción de la sal de potasio de 2-cianofenol a partir de una disolución acuosa de la sal de amonio de 2-cianofenol que contenía sulfato de potasio en ciclohexanona a 60°C.

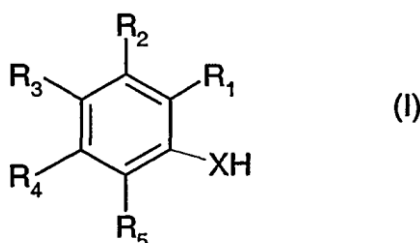
15 2-cianofenol, sal de amonio (5,2 g, a una concentración de 99%, 0,0375 moles) se disolvió en agua (30 g) y se añadió sulfato de potasio (4,8 g, a una concentración de 99%, 0,0275 moles). La mezcla se calentó hasta 60°C y luego se añadió ciclohexanona (14,8 g, 0,15 moles). La agitación se mantuvo durante 30 minutos adicionales y luego se interrumpió. Se formaron dos capas, y éstas se separaron a 60°C. Se recuperaron la fase sustancialmente acuosa inferior que pesaba 32,8 g y la fase sustancialmente orgánica superior que pesaba 18,0 g.

20 La fase orgánica contenía 26,3% de agua (mediante titulación de Karl-Fischer) y 22,8% de la sal de potasio del 2-cianofenol (mediante titulación con ácido clorhídrico), indicando que 86,9% de la sal se había extraído en la ciclohexanona.

25 La capa acuosa se trató con una base y se desprendió una gran cantidad de amoníaco. La capa orgánica se trató de la misma manera y no se detectó amoníaco. A partir de esto, y de la similitud de comportamiento cuando se tituló, se dedujo que la sal de potasio de 2-cianofenol se extrajo en la ciclohexanona, dejando al sulfato de amonio más soluble.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para extraer a partir de disolución acuosa la sal de metal alcalino o de amonio de un fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol, que comprende poner en contacto una disolución acuosa, alcalina o neutra, de la sal de metal alcalino o de amonio en la que está disuelto un fluoruro, cloruro, bromuro, hidróxido, nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, sulfuro, tiosulfato, fosfato, hidrógeno-fosfato, carbonato, bicarbonato, cianato, cianuro, tiocianato, borato, clorato, clorito, hipoclorito, perclorato, cromato, dicromato o permanganato de metal alcalino o de amonio con un disolvente orgánico parcialmente miscible en agua, en el que se utilizan de 1 a 8 moles de disolvente por cada mol de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o del correspondiente tiol, con el fin de transferir la disolución acuosa de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol al disolvente, al tiempo que se retienen las fases acuosa y de disolvente separadas y, después de ello, separar la fase de disolvente que contiene la sal de metal alcalino o de amonio y agua a partir de la fase acuosa, siendo la relación de disolvente a agua en la fase de disolvente separada de 0,5:1 a 10:1 p/p.
- 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de disolvente a agua en la fase de disolvente separada es de 0,5:1 a 5:1 p/p.
- 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de disolvente a agua en la fase de disolvente separada es de 0,5:1 a 3:1 p/p.
- 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente es una cicloalcanona.
- 5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente es ciclohexanona.
- 6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el fenol, naftol, antrol o fenantrol o el correspondiente tiol es un compuesto de la fórmula general (I):



- en donde X es S u O y uno cualquiera de R₁ a R₅ es H o un sustituyente estable en las condiciones del procedimiento, o R₁ y R₂ o R₂ y R₃ se unen para formar un sistema de anillo condensado o un grupo estable.
- 7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que en el compuesto de la fórmula general (I) X es S u O y uno cualquiera de R₁ a R₅ es H, halo, alquilo, haloalquilo, alcoxialquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxialcoxi, alquiltio, haloalquiltio, ciano, nitro, amino, alquilamino, dialquilamino, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, fenilo, fenoxi o fenilalquilo, o R₁ y R₂ o R₂ y R₃ se unen para formar un anillo de benceno condensado o un sistema de anillo de naftaleno en el que el anillo de benceno o el sistema de anillo de naftaleno porta opcionalmente uno o más de los sustituyentes individuales definidos para R₁ a R₅ anteriores.
- 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de fórmula general (I) es 2-cianofenol o 3-hidroxibenzotrifluoruro.
- 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de fluoruro, cloruro, bromuro, hidróxido, nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, sulfuro, tiosulfato, fosfato, hidrógeno-fosfato, carbonato, bicarbonato, cianato, cianuro, tiocianato, borato, clorato, clorito, hipoclorito, perclorato, cromato, dicromato o permanganato de metal alcalino o de amonio utilizada es al menos 0,5 moles por cada mol de la sal de metal alcalino o de amonio del fenol, naftol, antrol o fenantrol o del correspondiente tiol presente.

5 10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para extraer de una disolución acuosa una sal de metal alcalino de 2-cianofenol o 3-hidroxibenzotrifluoruro, que comprende poner en contacto una disolución acuosa alcalina de la sal de metal alcalino en la que está disuelto un haluro, sulfato o fosfato de metal alcalino, con una cicloalcanona, con el fin de transferir la sal de metal a la cicloalcanona y, después de ello, separar de la disolución acuosa la cicloalcanona que contiene la sal de metal.

11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento se lleva a cabo a la presión atmosférica a una temperatura de 0°C a 90°C.