

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 981**

51 Int. Cl.:

C07C 51/60 (2006.01)

C07C 63/22 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 27/135 (2006.01)

B01J 27/138 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2009 E 09802927 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2325158**

54 Título: **Método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo**

30 Prioridad:

29.07.2008 JP 2008194992

28.10.2008 JP 2008277165

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

30.03.2016

73 Titular/es:

IHARANIKKEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

(50.0%)

5700-1 Kambara Shimizu-ku

Shizuoka-shi, Shizuoka 421-3203, JP y

NIPPON LIGHT METAL, CO. LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

KIMURA, YOSHIKAZU;

TAKAO, YOSHIHIRO;

SUGIYAMA, TOSHIMITSU;

HANAWA, TAKESHI y

ITO, HIROMICHI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 981 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

Método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo de alta pureza que puede ser útil para materias primas agroquímicas, materias primas farmacéuticas, materias primas para polímeros, aditivos de resinas, materias primas de insecticidas, o similares, a un catalizador para el uso en el método y a un método para formar el catalizador.

Técnica anterior

- 10 Existen métodos conocidos para producir un compuesto de dicloruro ftálico; un método para clorar orto-xileno y a continuación hidrolizar lo resultante y un método para hacer reaccionar un compuesto de anhídrido ftálico con un agente de cloración.

- 15 Ejemplos del método para usar orto-xileno como un material de partida incluyen un método en el que se produce 1-diclorometil-2-(triclorometil)benceno mediante fotocloración de orto-xileno, y a continuación se hidroliza para producir 3-cloroftalida, y a continuación la 3-cloroftalida producida se somete a fotocloración (remítase a la Referencia Bibliográfica de Patente 1). Sin embargo, este método necesita equipos para la fotocloración y requiere procedimientos de producción de varias etapas que usan una enorme cantidad de cloro.

- 20 Mientras, ejemplos del método para usar un compuesto de anhídrido ftálico como un material de partida incluyen el siguiente método. Por ejemplo, se divulga un método en el que se hace reaccionar anhídrido ftálico con pentacloruro de fósforo (remítase a la Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 1). Sin embargo, este método produce un residuo que contiene una enorme cantidad de fósforo.

- Por otra parte, ejemplos del método incluyen un método en el que se hace reaccionar un compuesto de anhídrido ftálico con fosgeno o cloruro de tionilo (remítase a las Referencias Bibliográficas de Patente 2 a 5). En el método, se necesita un equipo de producción especial debido a que se tiene que manejar fosgeno tóxico y peligroso. Además, en el caso de usar cloruro de tionilo, se necesita equipo para la reacción de cloruro de tionilo bajo alta presión.

- 25 Adicionalmente, ejemplos del método incluyen un método en el que se hace reaccionar anhídrido ftálico con (triclorometil)benceno en presencia de cloruro de cinc (remítase a la Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 2 y las Referencias Bibliográficas de Patente 6 y 7). Este método es un método convencional en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor común (horno). Sin embargo, es necesario usar una enorme cantidad de cloruro de cinc dependiendo de la temperatura de reacción. Según la Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 2, por ejemplo, se presenta que cuando se usa cloruro de cinc en una cantidad de 10% en moles con respecto al anhídrido ftálico, la reacción avanza a una temperatura de 110°C a 120°C. Sin embargo, esta gran cantidad de catalizador no es práctica. En contraste, si la cantidad de cloruro de cinc se reduce hasta 1% en moles, que todavía es una cantidad grande, se necesita una temperatura tan alta como 200°C para alcanzar una velocidad de reacción práctica. Es difícil que un medio acuoso normal actúe como un medio de calentamiento para conseguir esta alta temperatura de reacción. En cambio, se necesita un medio especial. Por otra parte, se deben proporcionar equipos especiales para abordar esta demanda.

Referencia Bibliográfica de Patente 1: boletín de patente público de JP-A-47-27949

Referencia Bibliográfica de Patente 2: folleto de la Publicación Internacional (WO) N° 2006/056436

Referencia Bibliográfica de Patente 3: boletín de patente público de JP-A-2005-330283

- 40 Referencia Bibliográfica de Patente 4: memoria descriptiva de la Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2007/299282

Referencia Bibliográfica de Patente 5: folleto de la Publicación Internacional (WO) N° 2006/058642

Referencia Bibliográfica de Patente 6: memoria descriptiva de la Patente de EE. UU. N° 1.963.748

Referencia Bibliográfica de Patente 7: memoria descriptiva de la Patente de EE. UU. N° 1.963.749

- 45 Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 1: Org. Synth. Coll. Vol II, página 528

Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 2: J. Am. Chem. Soc., Vol. 59, página 206 (1937)

Divulgación de la invención

Problema a resolver por la invención

5 Con respecto a la pureza de un compuesto elegido en el producto, queda una materia prima sin reaccionar (compuesto de anhídrido ftálico) en los métodos descritos en las Referencias Bibliográficas de Patente 2, 4 a 7 y las Referencias Bibliográficas No Relacionadas con las Patentes 1 y 2 (no se divulga ninguna pureza específica en la Referencia Bibliográfica de Patente 1). Como resultado, la pureza del compuesto de dicloruro de ftaloílo permanece en lo más alto en el intervalo de 95% a 97%. En el Ejemplo 4 de la Referencia Bibliográfica de Patente 3, se describe un ejemplo de un caso en el que se ha producido dicloruro de ftaloílo con una pureza de 99% o más. Sin embargo, este método necesita usar fosgeno que es difícil de manejar según se menciona anteriormente. Es más, el método necesita una N,N-diciclohexilformamida costosa como catalizador. Este método, aunque se incrementa la pureza mediante el mismo, es inadecuado para la producción industrial en la que se demandan eficacia y economía.

10 En un caso en el que no se incrementa la pureza de un compuesto buscado y se mezclan en el producto anhídrido ftálico y dicloruro de ftaloílo, estos compuestos necesitan separarse entre sí mediante destilación o recristalización. De hecho se separan mediante estos métodos en la Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 1. Sin embargo, la separación es muy difícil debido a que sus puntos de ebullición y puntos de fusión están cercanos. Normalmente, aunque se lleve a cabo destilación después de la reacción, permanecen cantidades apreciables de anhídrido ftálico. La reacción en la que se obtiene dicloruro de ftaloílo a partir del anhídrido ftálico descrito anteriormente es una reacción de equilibrio. Según esto, aunque la velocidad de reacción se incrementa al usar un catalizador, normalmente el estado de equilibrio no cambia. Como resultado, no es fácil incrementar la pureza del dicloruro de ftaloílo que se pretende.

15 El compuesto de dicloruro de ftaloílo producido mediante el método en las Referencias Bibliográficas de Patente 6 y 7 no es más que un compuesto con una pureza de como mucho aproximadamente 95%, a menos que el compuesto se someta a un tratamiento de refinado especial. Como resultado, aproximadamente 5% de anhídrido ftálico sin reaccionar se mezcla en el mismo. La razón es como sigue. En los métodos descritos en las Referencias Bibliográficas de Patente descritas anteriormente, es difícil que la pureza de anhídrido ftálico se incrementa más de 95%. Como resultado, permanece aproximadamente 5% del anhídrido ftálico que se ha usado como materia prima. Debido a que el punto de ebullición del anhídrido ftálico y el dicloruro de ftaloílo es muy cercano entre sí y por otra parte el anhídrido ftálico tiene una propiedad de sublimación, es muy difícil separar completamente uno de otro incluso en el caso de usar un equipo de destilación de varias etapas que se usa habitualmente en una producción industrial.

20 Además, la Referencia Bibliográfica de Patente 2 descrita anteriormente describe que se usa cloruro de cinc en una cantidad de 10% en masa con respecto al anhídrido ftálico y la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 110°C a 120°C, se obtiene dicloruro de ftaloílo con una pureza de 95%. Esto significa que aproximadamente 5% de anhídrido ftálico se mezcla todavía como una impureza. Las Referencias Bibliográficas de Patente 6 y 7 describen que cuando se lleva a cabo una reacción usando 1% en masa de cloruro de cinc a 200°C durante 20 horas, se puede producir dicloruro de ftaloílo con un rendimiento de 95%. Sin embargo, no hay una descripción acerca de la pureza del producto buscado. Mientras, estas referencias bibliográficas describen que se puede usar óxido de cinc en lugar de (puede sustituir al) cloruro de cinc, y suponen que el óxido de cinc probablemente puede reaccionar para producir cloruro de cinc.

35 Además, estas referencias bibliográficas describen que se puede usar de un modo similar polvo de cinc. Sin embargo, no se describen en las mismas los resultados que muestren el hecho de que estas suposiciones estén justificadas. Además, no se revela información acerca del rendimiento y la pureza del producto obtenido.

40 Esto es, inevitablemente, permanece anhídrido ftálico sin reaccionar en una proporción de aproximadamente 5% en los métodos conocidos. Según se describe anteriormente, debido a las propiedades físicas, es muy difícil que el anhídrido ftálico sin reaccionar se elimine por medio de destilación o recristalización normales. Como resultado, impurezas que son innecesarias para el dicloruro de ftaloílo en el momento de la comercialización del producto están mezcladas en el mismo. Con vistas al uso industrial, si se desea producir un dicloruro de ftaloílo de alta pureza a partir de anhídrido ftálico con una eficacia real, sin usar tratamientos de refinado poco realistas, el único modo de alcanzar el deseo es mejorar la velocidad de reacción disminuyendo de ese modo el anhídrido ftálico remanente tanto como sea posible. Sin embargo, no se conoce todavía un catalizador para alcanzar el deseo anterior.

45 De este modo, es sustancialmente imposible producir industrialmente un compuesto de dicloruro de ftaloílo con una pureza de, por ejemplo, 99% o más. Alternativamente, tal producción industrial se efectuaba con mucha dificultad, a saber, con la necesidad de procedimientos de tratamiento engorrosos y especiales.

50 En vista de la situación anterior, la presente invención se dirige a un método para la producción de un compuesto de dicloruro de ftaloílo, en el que se puede obtener un compuesto de dicloruro de ftaloílo industrialmente útil y de alta pureza mediante materiales y una marcha del procedimiento que son económicos y excelentes en seguridad y manejo, sin procedimientos de tratamiento engorrosos y, si es necesario, con alto rendimiento y una pureza ultraalta de 99% o más, y un catalizador para el uso en el método, y un método para la preparación del catalizador.

Medios para resolver el problema

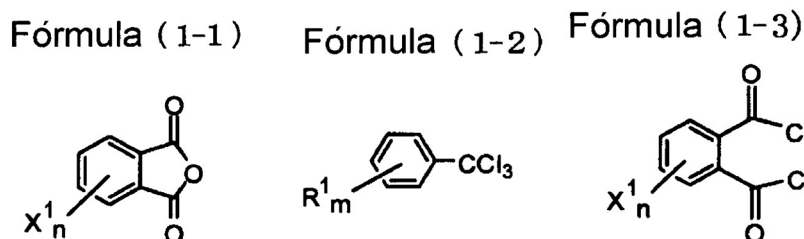
Como resultado una investigación intensiva para abordar el asunto anterior, los presentes inventores han encontrado que se puede obtener un compuesto de dicloruro de ftaloilo de alta pureza al hacer reaccionar un compuesto de anhídrido ftálico y un compuesto de (triclorometil)benceno en presencia de un catalizador que incluye un compuesto de circonio o un compuesto de hafnio. Basándose en este hallazgo, se ha completado la presente invención de la siguiente composición.

Esto es, la presente invención es como sigue:

(1) Un método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo, comprendiendo el método:

proporcionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-1) y un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-2); y

hacer reaccionar el compuesto representado por la siguiente fórmula (1-1) y el compuesto representado por la siguiente fórmula (1-2), a fin de formar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-3), en presencia de un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio, en donde el compuesto de circonio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de circonio, óxido de circonio, diclorooxocirconio, hidróxido de circonio, tetrabutoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, carbonato de circonio, carburo de circonio y circonio metálico, y en donde el compuesto de hafnio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de hafnio, óxido de hafnio, carbonato de hafnio, oxicluro de hafnio, hidróxido de hafnio y hafnio metálico;



en donde, en las fórmulas, X1 representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo metilo o un grupo metoxi; cuando el X1 es plural, los X1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; n representa un número entero de 0 a 2, R1 representa un átomo de halógeno, un grupo clorocarbonilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; cuando el R1 es plural, los R1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; y m representa un número entero de 0 a 2.

(2) El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo según (1), en el que el compuesto de circonio y/o el compuesto de hafnio son cloruro de circonio y/o cloruro de hafnio.

(3) El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo según (1) o (2), en el que el compuesto representado por la fórmula (1-1) es anhídrido ftálico.

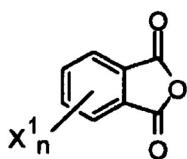
(4) El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo según (1) o (2), en el que el compuesto representado por la fórmula (1-1) es anhídrido 3-cloroftálico o anhídrido 4-cloroftálico.

(5) El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo según uno cualquiera de (1) a (4), en el que el compuesto representado por la fórmula (1-2) es 1-cloro-4-(triclorometil)benceno.

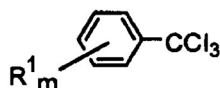
(6) Un uso de un catalizador en un método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo, comprendiendo el catalizador un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio, en donde el compuesto de circonio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de circonio, óxido de circonio, diclorooxocirconio, hidróxido de circonio, tetrabutoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, carbonato de circonio, carburo de circonio y circonio metálico, y en donde el compuesto de hafnio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de hafnio, óxido de hafnio, carbonato de hafnio, oxicluro de hafnio, hidróxido de hafnio y hafnio metálico; y

usándose el catalizador en la reacción entre un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-1) y un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-2), a fin de formar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-3);

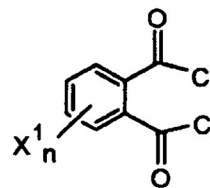
Fórmula (1-1)



Fórmula (1-2)



Fórmula (1-3)



en donde, en las fórmulas, X1 representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo metilo o un grupo metoxi; cuando el X1 es plural, los X1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; n representa un número entero de 0 a 2; R1 representa un átomo de halógeno, un grupo clorocarbonilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; cuando el R1 es plural, los R1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; y m representa un número entero de 0 a 2.

Efecto de la invención

Según el método de producción y el catalizador implicados en la presente invención, es posible obtener un compuesto de dicloruro de ftaloilo industrialmente útil y de alta pureza, que se requiere como una materia prima de productos químicos farmacéuticos, productos agroquímicos y diversos tipos de compuestos poliméricos. Además, el método y el catalizador permiten un método conveniente para usar materiales que son superiores en el manejo sin conducir a toxicidad y riesgo y, además sin provocar un procedimiento de refinado engorroso, a la vez que con un alto rendimiento. Por otra parte, según el método de producción y el catalizador implicados en el primer aspecto, es posible producir un compuesto de dicloruro de ftaloilo de alta pureza que ha sido difícil de obtener en el pasado, mediante un método de uso de una pequeña cantidad de un catalizador a una temperatura de reacción suave sin un medio de calentamiento especial. De ese modo, el método de producción se puede usar preferiblemente para una producción en masa de escala industrial.

Otras características y ventajas adicionales de la invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

En el método de producción del compuesto de dicloruro de ftaloilo según la presente realización, el compuesto de anhídrido ftálico representado por la fórmula (1-1) descrita anteriormente y el compuesto de (triclorometil)benceno representado por la fórmula (1-2) descrita anteriormente se hacen reaccionar en presencia de un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio como catalizador.

En el compuesto representado por la fórmula (1-1) descrita anteriormente, la posición de sustitución del sustituyente X1 en el anillo bencénico no está limitada. Sin embargo, cuando un sustituyente estéricamente impedido está situado en la posición orto, es preferible incrementar la cantidad del catalizador o elevar la temperatura de reacción. Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (1-1) descrita anteriormente incluyen anhídrido ftálico, anhídrido 3-cloroftálico, anhídrido 4-cloroftálico, anhídrido 4,5-dicloroftálico, anhídrido 3,6-dicloroftálico, anhídrido 3-nitroftálico, anhídrido 4-nitroftálico, anhídrido 3-metoxiftálico y anhídrido 4-metilftálico.

n como un número del sustituyente X1 está en el intervalo de 0 a 2. Sin embargo, n es preferiblemente 0 o 1.

En el compuesto representado por la fórmula (1-2) descrita anteriormente, la posición de sustitución del sustituyente R1 no está particularmente limitada.

Ejemplos del sustituyente R1 incluyen átomos de halógeno tales como cloro o bromo; un grupo clorocarbonilo; un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono tal como un grupo metilo o un grupo etilo; y un alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono tal como un grupo triclorometilo, un grupo diclorometilo o un grupo clorometilo.

Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (1-2) incluyen 1-cloro-4-(triclorometil)benceno, 1-cloro-2-(triclorometil)benceno, 2,4-dicloro-1-(triclorometil)benceno, 3,4-dicloro-1-(triclorometil)benceno, 1-metil-4-(triclorometil)benceno, 1,4-bis(triclorometil)benceno y 1,3-bis(triclorometil)benceno. Además, el (triclorometil)benceno no sustituido es económico, y también se usa preferiblemente desde el punto de vista de las ventajas económicas.

La cantidad del compuesto representado por la fórmula (1-2) está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 3,0 cantidades de equivalentes, y más preferiblemente de 1,3 a 1,8 cantidades de equivalentes, por lo que se refiere a un grupo triclorometilo contenido en el compuesto, con respecto al compuesto representado por la fórmula (1-1) que va a reaccionar con el compuesto representado por la fórmula (1-2).

En el método de producción del compuesto de dicloruro de ftaloilo según la presente realización, se usa un catalizador seleccionado de tetracloruro de circonio, óxido de circonio, diclorooxocirconio (oxicloruro de circonio),

hidróxido de circonio, tetrabutoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, carbonato de circonio, carburo de circonio y circonio metálico o se selecciona de tetracloruro de hafnio, óxido de hafnio, carbonato de hafnio, oxiclóruo de hafnio, hidróxido de hafnio y hafnio metálico. Entre ellos, son preferibles el tetracloruro de circonio y/o el tetracloruro de hafnio. Con respecto a un compuesto de circonio y un compuesto de hafnio, es suficiente en la presente invención incorporar al menos uno de un compuesto de circonio o un compuesto de hafnio. Por ejemplo, en caso de que la separación sea inevitablemente difícil, la mezcla de estos compuestos puede ser aceptable. Además, compuestos distintos a estos compuestos pueden estar contenidos adicionalmente a un nivel por el que no se deteriore el efecto de la presente invención.

La reacción entre un compuesto de anhídrido ftálico y un compuesto de (triclorometil)benceno para producir dicloruro de ftaloilo es una reacción de equilibrio. Si la reacción alcanza un estado de equilibrio, aunque el tiempo de reacción se prolongue, no se reduce más la materia prima remanente. Como resultado, no se incrementa el rendimiento de reacción o la pureza del producto buscado. En contraste, en el método de producción del compuesto de dicloruro de ftaloilo según la presente realización, como el mecanismo de acción del catalizador todavía no está claro, la pureza del producto objetivo se puede incrementar como se menciona anteriormente al usar el catalizador descrito anteriormente aunque la reacción buscada sea una reacción de equilibrio.

La cantidad de utilización del catalizador descrito anteriormente que incluye un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio está preferiblemente en el intervalo de 0,05% en moles a 10% en moles, y más preferiblemente de 0,1% en moles a 1,0% en moles, con respecto al compuesto representado por la fórmula (1-1) descrita anteriormente. Preferiblemente, este intervalo se ajusta en la aplicación industrial. Además, este intervalo tiene la ventaja de que la reacción se puede completar en un período corto con un alto rendimiento.

En el método de producción del compuesto de dicloruro de ftaloilo según la presente realización, la temperatura de reacción a la que se hacen reaccionar el compuesto representado por la fórmula (1-1) descrita anteriormente y el compuesto representado por la fórmula (1-2) descrita anteriormente está en el intervalo, preferiblemente, de 120°C a 200°C y más preferiblemente de 140°C a 160°C. Este tiempo de reacción varía según condiciones tales como la escala de reacción y la temperatura de reacción. La reacción se puede completar en un período de, preferiblemente, 3 h a 20 h y más preferiblemente de 5 h a 8 h. Además, el intervalo de temperatura de reacción descrito anteriormente tiene la ventaja de que se puede usar un medio acuoso útil para la producción industrial como un medio de calentamiento al fijar la temperatura de reacción hasta tal intervalo de temperatura de reacción. En la presente realización, la reacción descrita anteriormente se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de disolvente.

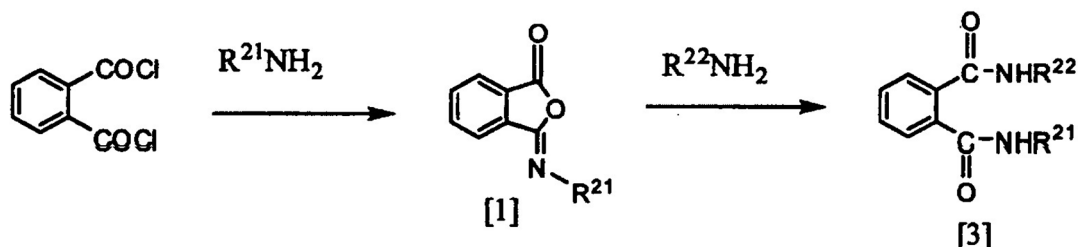
En el método de producción del compuesto de dicloruro de ftaloilo según la presente realización, un compuesto buscado representado por la fórmula (1-3) descrita anteriormente se puede obtener con una alta pureza. Por ejemplo, el compuesto buscado se puede obtener con una alta pureza de 98% o más sin un procedimiento de refinado adicional. Además, si es necesario, la pureza se puede incrementar hasta el nivel de 99,0% a 99,5% al controlar una condición de reacción o similar. Incluso en una aplicación de uso en la que la pureza requerida sea tan extremadamente alta que sea difícil de usar un compuesto con una pureza de 95% a 97% que se obtenga mediante un método convencional, un compuesto buscado obtenido mediante el método de producción de la presente realización se puede aplicar directamente sin ninguna modificación adicional. Según esto, el método de producción de la presente realización tiene la ventaja de que no es necesario usar un procedimiento de refinado engorroso para eliminar un material que sea difícil de separar, por ejemplo, un compuesto de anhídrido ftálico sin reaccionar. En la presente realización, a menos que se indique otra cosa, la pureza se refiere a una pureza de un producto buscado después de que los subproductos se hayan eliminado mediante una rectificación común y, cuando se representa simplemente por "%", el "%" significa % en moles.

En el método de producción del compuesto de dicloruro de ftaloilo según la presente realización, un compuesto representado por la fórmula (1-2) si reaccionar, un compuesto en que un grupo triclorometilo se ha cambiado por un grupo clorocarbonilo después de la reacción del compuesto representado por la fórmula (1-2) y un catalizador que incluye un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio, cada uno de los cuales se puede mezclar en un sistema después de la terminación de la reacción, son fáciles de separar. Según esto, estos compuestos se pueden separar fácilmente del compuesto buscado representado por la fórmula (1-3) mediante una operación de destilación común, o similares. La cantidad remanente de un compuesto representado por la fórmula (1-1) sin reaccionar es habitualmente una cantidad mínima. El compuesto sin reaccionar se puede usar según está, sin refinado. Si es necesario, la separación se puede realizar mediante una operación de destilación o similar por la que la pureza del compuesto buscado se puede incrementar más.

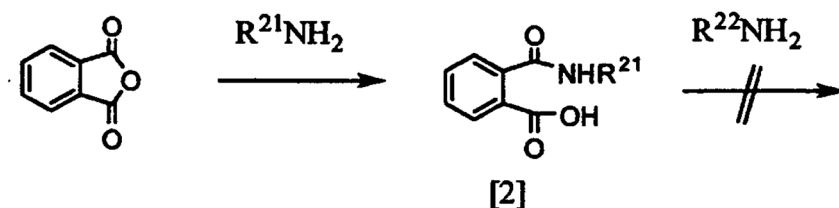
Según el método de producción de la presente realización, se puede obtener un compuesto de dicloruro de ftaloilo de alta pureza con un alto rendimiento mediante un método cómodo y seguro usando un catalizador que es económico y fácil de manejar, pero sin ninguno de un catalizador peligroso, un promotor y similares. Esta ventaja da como resultado una contribución principal al campo de la producción industrial de insecticidas o similares. Por ejemplo, en caso de que se use dicloruro de ftaloilo como una materia prima para producir un compuesto de ftalamida que muestra un gran efecto como un insecticida (remítase al esquema de reacción A descrito posteriormente) y en caso de que se use una materia prima en la que esté contenida una enorme cantidad de anhídrido ftálico, resulta que queda un subproducto (producto intermedio de reacción) [2] en la primera fase como una impureza (remítase al esquema de reacción B descrito posteriormente) en la reacción de amidación que se

realiza en dos fases en la siguiente etapa. Esto significa una reducción en el comportamiento del insecticida junto con una reducción en el rendimiento. Si se desea proporcionar un producto de alta calidad, se fuerza una operación de eliminación de impurezas, aunque la operación incluya etapas engorrosas. Alternativamente, se contempla que el ácido carboxílico se active usando cloruro de metilo o similares a fin de convertir el subproducto [2] en la ftalamida [3]. Sin embargo, esta reacción no avanza solamente mediante $R^{22}NH_2$ que actúa directamente.

Esquema de reacción A



Esquema de reacción B



10 (En los esquemas anteriores, R^{21} y R^{22} representan un grupo alquilo o un grupo arilo)

Con vistas a vencer estas dificultades, recientemente, se ha desarrollado un método para producir un compuesto de ftalamida [3] a través de un producto intermedio de reacción {1} (remítase al documento JP-A-2002-326989). Además, ha continuado la investigación y el desarrollo sobre la mejora en el comportamiento del insecticida que incluye un compuesto de ftalamida. Ejemplos del insecticida incluyen insecticidas de alto rendimiento descritos en la

15 Solicitud de Patente Europea Abierta a Consulta por el Público EP-A-1006107 y Fine Chemical (CMC Shuppan) Vol. 36, página 58 (2007). A fin de proporcionar un compuesto como una materia prima adecuada para estas nuevas técnicas, se requiere un producto de alta pureza en el que el dicloruro de ftaloilo contenga tan poco anhídrido ftálico como sea posible. El método de producción de la presente realización y el catalizador adecuado para el método de producción hacen posible abordar esta necesidad.

20 Ejemplos

Posteriormente en la presente memoria, la presente invención se explica con detalle a base de Ejemplos.

"%" se refiere a "% en moles", a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos implicados en la primera realización

Ejemplo 1-1

25 En un matraz de 4 bocas de 2 l de volumen se pusieron 444 g (3,0 moles) de anhídrido ftálico, 690 g (3,0 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno y 0,9 g (3,8 mmoles, 0,13% con respecto al anhídrido ftálico) de cloruro de circonio anhidro, y se calentaron a 160°C. Mientras se mantenía esta temperatura, se añadieron gota a gota a la mezcla de reacción 345 g (1,5 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno a lo largo de 3 horas, y a continuación la agitación se continuó durante 3 horas más.

30 Con respecto a una muestra líquida 1a que ya había reaccionado, se realizó un análisis mediante cromatografía de gases (se usaron GC 2014 {nombre comercial}, fabricado por Shimadzu Corporation, columna: INERT CAP 5 {nombre comercial}, fabricada por GL Sciences Inc. Lo mismo ocurre con los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos). Como resultado, se encontró que quedaba 0,82% de anhídrido ftálico en la muestra líquida 1a. La muestra líquida 1a que ya había reaccionado se destiló bajo presión reducida, obteniendo de ese modo 1.456 g

35 (rendimiento: 98,6%) de líquido incoloro 1b. El punto de ebullición del líquido incoloro 1b era de 135°C a 136°C/10 torr. El líquido incoloro 1b se rectificó mediante una columna de destilación de 23 etapas, obteniendo de ese modo la muestra 1 que contenía 425 g (rendimiento de 70% basado en el anhídrido ftálico) de dicloruro de ftaloilo. El punto de ebullición (pe) de la muestra 1 era de 120°C a 122°C/4-5 torr (valor de dicloruro de ftaloilo descrito en la bibliografía: pe 131°C a 133°C/9-10 mm Hg; remítase a Organic Synthesis Coll. Vol II, página 528). Mediante el

40 mismo análisis que la cromatografía de gases anterior, se encontró que la pureza del dicloruro de ftaloilo en la

muestra 1 era 99,0% y el grado residual de anhídrido ftálico era 0,88%. Además de la muestra líquida 1b descrita anteriormente, se obtuvieron mediante destilación 487 g (rendimiento de 93% basado en el 1-cloro-4-(triclorometil)benceno consumido) de cloruro de 4-clorobenzoílo con una pureza de 99,7%.

Ejemplo 1-2

- 5 Se realizó una reacción del mismo modo que en el Ejemplo 1-1, excepto que se usó un matraz de 1 l de volumen y la cantidad de cloruro de circonio del Ejemplo 1-1 se redujo de 0,13% a 0,065%. A saber, una mezcla de 111 g (0,75 moles) de anhídrido ftálico, 258 g (1,13 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno y 0,11g (0,065% con respecto al anhídrido ftálico) de cloruro de circonio anhidro se agitó a 160°C durante 22 horas. Una muestra líquida 2a que ya había reaccionado se destiló del mismo modo que en el Ejemplo 1-1, obteniendo de ese modo la muestra 2. El análisis cromatográfico de gases de la muestra 2 confirmó que queda 0,90% de anhídrido ftálico y se ha producido dicloruro de ftaloílo con una pureza de 98,9%.

Ejemplo 1-3

- 15 Se llevó a cabo una reacción del mismo modo que en el Ejemplo 1-2, excepto que la cantidad de cloruro de circonio anhidro se cambió a 0,22 g (0,13% con respecto al anhídrido ftálico), y además la temperatura de calentamiento (temperatura de reacción) de la mezcla se fijó hasta 140°C y la mezcla se agitó durante 27 horas. La muestra líquida 3a que ya había reaccionado se destiló del mismo modo que en el Ejemplo 1-1 para obtener la muestra 3. El análisis cromatográfico de gases de la muestra 3 confirmó que queda 0,86% de anhídrido ftálico y se ha producido dicloruro de ftaloílo con una pureza de 99,0%.

Ejemplo 1-4

- 20 Una mezcla de 253 g (1,71 moles) de anhídrido ftálico, 503 g (2,57 moles) de (triclorometil)benceno y 0,50 g (0,13 % con respecto al anhídrido ftálico) de cloruro de circonio anhidro se agitó a 160°C durante 19 horas. El análisis cromatográfico de gases de la muestra líquida 4a que ya había reaccionado confirmó que queda 1,95% de anhídrido ftálico y se ha producido dicloruro de ftaloílo con un rendimiento de 95,5%. Como un subproducto, se formó un dímero de (triclorometil)benceno con un rendimiento de 1,9%. Mediante la rectificación de este producto, se obtuvieron 208 g de dicloruro de ftaloílo con una pureza de 98,0% (rendimiento de 60% basado en el anhídrido ftálico).

Ejemplo 1-5

- 30 Una mezcla de 111 g (0,75 moles) de anhídrido ftálico, 258 g (1,13 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno y 0,22g (0,09% con respecto al anhídrido ftálico) de cloruro de hafnio anhidro se agitó a 160°C durante 13 horas. La muestra 5a que ya había reaccionado se destiló del mismo modo que en el Ejemplo 1-1 para obtener una muestra 5. El análisis cromatográfico de gases de la muestra confirmó que queda 0,43% de anhídrido ftálico y se ha producido dicloruro de ftaloílo con un rendimiento de 99,5%.

Ejemplo 1-6

- 35 En un matraz de 4 bocas de 2 l de volumen se pusieron 365 g (2,0 moles) de anhídrido 3-cloroftálico, 460 g (2,0 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno y 1,83 g (0,39% con respecto al anhídrido 3-cloroftálico) de cloruro de circonio anhidro, y se calentaron a 160°C. Mientras se mantenía esta temperatura, se añadieron gota a gota a la mezcla de reacción 230 g (1,0 mol) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno a lo largo de 3 horas, y a continuación la agitación continuó durante 13 horas más. El análisis cromatográfico de gases de una muestra líquida 6a que ya había reaccionado confirmó que queda 0,65% de anhídrido 3-cloroftálico.
- 40 La muestra líquida 6a que ya había reaccionado se destiló bajo presión reducida, obteniendo de ese modo 992 g (rendimiento: 94,6%) de líquido incoloro 6b. El punto de ebullición (pe) del líquido incoloro 6b era de 153°C a 155°C/9 torr. El líquido incoloro 6b se rectificó mediante una columna de destilación de 23 etapas, obteniendo de ese modo la muestra 6 que contenía 290 g (rendimiento de 61% basado en el anhídrido 3-cloroftálico) de dicloruro de 3-cloroftaloílo. El punto de ebullición (pe) de la muestra 6 era de 134-138°C/4-5 torr (valor en la bibliografía: pe 140°C
- 45 18 mbar: Referencia Bibliográfica de Patente 5). Como resultado del análisis cromatográfico de gases, la pureza del dicloruro de 3-cloroftaloílo en la muestra 6 era 99,0%. Además, se obtuvieron mediante destilación 332 g (rendimiento de 95% basado en el 1-cloro-4-(triclorometil)benceno consumido) de cloruro de 4-clorobenzoílo con una pureza de 99,7%.

Ejemplo 1-7

- 50 En un matraz de 4 bocas de 200 ml de volumen se pusieron 59,3 g (0,40 moles) de anhídrido ftálico, 138,0 g (0,60 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benceno y 0,052 g (0,57 mmoles, 0,14 % en moles con respecto al anhídrido ftálico) de circonio metálico (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., esponjoso), y la agitación se continuó a una temperatura de 155°C a 156°C durante 18 horas. El análisis cromatográfico de gases del líquido de reacción confirmó que queda 0,97% de anhídrido ftálico y se ha producido 98,4% de dicloruro de ftaloílo.

Ejemplo 1-8

5 En un matraz de 4 bocas de 300 ml de volumen, se pusieron 187,5 g (1,27 moles) de anhídrido ftálico, 378,4 g (1,65 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benzeno, y se calentaron hasta 100°C. Posteriormente, se añadieron 1,30 g (4,0 mmoles, 0,32% con respecto al anhídrido ftálico) 8 hidrato de oxocloruro de circonio y se calentaron hasta 155°C. Mientras se mantenía una temperatura en el intervalo de 155°C a 156°C, la agitación se continuó durante 9 horas. El análisis por GC del líquido de reacción confirmó que queda 0,74% de anhídrido ftálico y se ha producido 98,4% de dicloruro de ftaloílo.

Ejemplo 1-9

10 En un matraz de 4 bocas de 300 ml de volumen, se pusieron 93,8 g (0,63 moles) de anhídrido ftálico, 218,3 g (0,95 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benzeno, y se calentaron hasta 100°C. Posteriormente, se añadieron 0,32 g (2,0 mmoles, 0,32% con respecto al anhídrido ftálico) de hidróxido de circonio y se calentaron hasta 160°C. A la misma temperatura, la agitación se continuó durante 2 horas. Además, mientras se mantenía una temperatura en el intervalo de 167°C a 168°C, la agitación se continuó durante 3 horas. El análisis por GC del líquido de reacción confirmó que queda 0,82% de anhídrido ftálico y se ha producido 98,6% de dicloruro de ftaloílo.

15 Ejemplo 1-10

20 En un matraz de 4 bocas de 300 ml de volumen, se pusieron 93,8 g (0,63 moles) de anhídrido ftálico, 218,3 g (0,95 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benzeno y 1,3 g (6,4 mmoles, 1% en moles con respecto al anhídrido ftálico) de dicloruro de ftaloílo, y se calentaron hasta 110°C. Posteriormente, se añadieron 0,32 g (2,0 mmoles, 0,32% con respecto al anhídrido ftálico) de hidróxido de circonio y se calentaron hasta 160°C. A la misma temperatura, la agitación se continuó durante 4 horas. El análisis por GC del líquido de reacción confirmó que queda 0,96% de anhídrido ftálico y se ha producido 98,8% de dicloruro de ftaloílo (se excluye el dicloruro de ftaloílo añadido).

Ejemplo comparativo 1-1

25 Según la Referencia Bibliográfica No Relacionada con las Patentes 1, se hicieron reaccionar 14,8 g (0,10 moles) de anhídrido ftálico y 22 g (0,106 moles) de pentacloruro de fósforo a 150°C durante 16 horas. El análisis cromatográfico de gases de la muestra 11a que ya había reaccionado confirmó que se ha producido dicloruro de ftaloílo con un rendimiento de 88,8% y queda 6,8% de anhídrido ftálico. Al destilar la muestra 11a según está, del mismo modo que en el Ejemplo 1-1, se obtuvieron 18,2 g (rendimiento de 89,7%) de fracción de dicloruro de ftaloílo con una pureza de 92,0%. Se encontró que llegó a estar mezclado en la fracción 7,6% de anhídrido ftálico.

Ejemplo comparativo 1-2

30 Una mezcla de 222 g (1,50 moles) de anhídrido ftálico, 517 g (2,25 moles) de 1-cloro-4-(triclorometil)benzeno y 0,44 g (0,22% con respecto al anhídrido ftálico) de cloruro de cinc se agitó a 160°C durante 33 horas. La muestra de mezcla 22a que había reaccionado se destiló del mismo modo que en el Ejemplo 1-1, obteniendo de ese modo una muestra 22. El análisis cromatográfico de gases de la muestra 22 confirmó que queda 4,3% de anhídrido ftálico y se ha producido dicloruro de ftaloílo con una pureza de 95,5%.

35

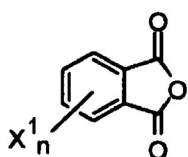
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo, comprendiendo el método:

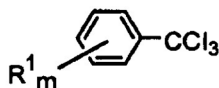
proporcionar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-1) y un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-2); y

- 5 hacer reaccionar el compuesto representado por la siguiente fórmula (1-1) y el compuesto representado por la siguiente fórmula (1-2), a fin de formar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-3), en presencia de un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio, en donde el compuesto de circonio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de circonio, óxido de circonio, diclorooxocirconio, hidróxido de circonio, tetrabutoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, carbonato de circonio, carburo de circonio y circonio metálico, y en donde el compuesto de hafnio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de hafnio, óxido de hafnio, carbonato de hafnio, oxiclururo de hafnio, hidróxido de hafnio y hafnio metálico;

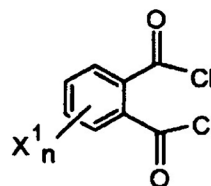
Fórmula (1-1)



Fórmula (1-2)



Fórmula (1-3)



- 15 en donde, en las fórmulas, X1 representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo metilo o un grupo metoxi; cuando el X1 es plural, los X1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; n representa un número entero de 0 a 2, R1 representa un átomo de halógeno, un grupo clorocarbonilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; cuando el R1 es plural, los R1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; y m representa un número entero de 0 a 2.

2. El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo según la reivindicación 1, en el que el compuesto de circonio y/o el compuesto de hafnio son cloruro de circonio y/o cloruro de hafnio.

20 3. El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto representado por la fórmula (1-1) es anhídrido ftálico.

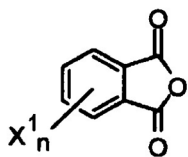
4. El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto representado por la fórmula (1-1) es anhídrido 3-cloroftálico o anhídrido 4-cloroftálico.

25 5. El método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto representado por la fórmula (1-2) es 1-cloro-4-(triclorometil)benceno.

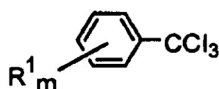
30 6. Un uso de un catalizador en un método para producir un compuesto de dicloruro de ftaloílo, comprendiendo el catalizador un compuesto de circonio y/o un compuesto de hafnio, en donde el compuesto de circonio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de circonio, óxido de circonio, diclorooxocirconio, hidróxido de circonio, tetrabutoxicirconio, tetraisopropoxicirconio, carbonato de circonio, carburo de circonio y circonio metálico, y en donde el compuesto de hafnio se selecciona del grupo que consiste en tetracloruro de hafnio, óxido de hafnio, carbonato de hafnio, oxiclururo de hafnio, hidróxido de hafnio y hafnio metálico; y

usándose el catalizador en la reacción entre un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-1) y un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-2), a fin de formar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1-3);

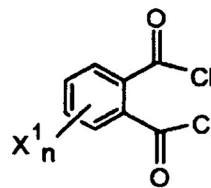
Fórmula (1-1)



Fórmula (1-2)



Fórmula (1-3)



- 35 en donde, en las fórmulas, X1 representa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo metilo o un grupo metoxi; cuando el X1 es plural, los X1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; n representa un número entero de 0 a 2, R1 representa un átomo de halógeno, un grupo clorocarbonilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o

un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; cuando el R1 es plural, los R1 pueden ser iguales o diferentes entre sí; y m representa un número entero de 0 a 2.