

PATENTE DE INVENCION

I.O.I. Case 6634

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

169362

169362



2 MAR

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos".

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
domiciliados en Millbank, Londres, Inglaterra.

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en la obtención de compuestos orgánicos, y más especialmente al aislamiento de una forma isomérica de hexaclorobenzol.

5. Ya se sabe que el hexaclorobenzol puede obtenerse mediante reacción de cloro con benzol en condiciones que favorezcan la adición de cloro, pero no la sustitución de cloro por hidrógeno. Frecuentemente el hexaclorobenzol se prepara echando cloro en el benzol en presencia de radiación actínica a temperaturas de unos 50° C. a 60° C.
10. Tambien existe la posibilidad de obtener un número de estereoisomeros de hexaclorobenzol, algunos de los cuales se han descrito en la literatura referente a la materia, y en las condiciones antedichas el α -isomero con punto de ebullición de 158° C. predomina en el producto,
15. formándose tambien el β -isomero con punto de ebullición a 305° C. y el γ -isomero con punto de ebullición a 113° C.

169362

2A



- 2 -

Hasta ahora el γ -isomero se ha obtenido continuando la clorinación del benzol hasta que se formaba una pasta de hexaclorobenzol que se filtraba, y los otros isomeros presentes se obtenian del líquido madre mediante cristalización fraccional. Este líquido madre, como es natural, se saturaba con el α -isomero, y además del β y γ -isomero contenia pequeñas cantidades de hexaclorobenzoles clorados sustituidos, por ejemplo, hexacloromonoclorobenzol que podía formarse.

Con la cristalización fraccional, algo del α -isomero se cristaliza con el γ -isomero, haciendo difícil el aislamiento de este último y muy molesta la ejecución del procedimiento.

Hemos descubierto que el γ -isomero de hexaclorobenzol puede recuperarse del producto obtenido por la cloración adicional del benzol separando el benzol no cambiado y extrayendo el material remanente en frio con un alcohol alifático de bajo peso molecular, tal como metanol o etanol. El α -isomero, es sin embargo, muy poco soluble en alcoholes alifáticos de bajo peso molecular comparado con el γ -isomero y además esta solubilidad parece disminuir con la presencia del γ -isomero, de modo que prácticamente no se disuelve nada de α -isomero a menos que se utilice un exceso del disolvente para disolver todo el γ . De este modo puede obtenerse una separación del γ -isomero del α . El β -isomero u otros cuerpos presentes en el producto adicional de cloración, podrán tambien estar presentes en el extracto que contiene el γ -isomero, pero en la cristalización fraccional de la solución el γ -isomero se deposita primero y puede de este modo recuperarse separadamente. Por otra parte, si la presencia de estos otros cuerpos no es objetable, el total de los sólidos puede recuperarse junto de la solución.

Por consiguiente, según la presente invención, un procedimiento para el tratamiento del producto de cloración adicional de benzol para obtener el γ -isomero o una mezcla de isomeros que contengan una proporción aumentada

169362

24 MAR



- 3 -

55. del γ -isomero comprende las fases de separar de él el benzol no cambiado y extraer el material remanente con un alcohol alifático de bajo peso molecular en cantidades tales que disuelva el γ -isomero y deje una proporción apreciable del α -isomero sin disolver. Beneficiosamente, el benzol no cambiado se evapora del producto de clorinación poniéndole en contacto con agua caliente.

60. Preferentemente se utiliza tal cantidad de alcohol alifático de bajo peso molecular para efectuar la extracción, que prácticamente todo el γ -isomero se disuelve, no disolviéndose prácticamente nada del α -isomero. Sin embargo, si la presencia de pequeñas cantidades del

65. α -isomero no es perjudicial podrá utilizarse un poco más de alcohol, y una proporción correspondiente del α -isomero estará presente en el extracto junto con el γ -isomero.

70. La extracción puede llevarse a cabo, convenientemente en frio, es decir, a temperaturas no muy diferentes de la atmosférica. La recuperación del producto del extracto puede llevarse a cabo mediante cristalización fraccional, después de calentar la solución para evaporar parte del alcohol, dejando enfriarse la solución concentrada a la temperatura ambiente. Para hacer que tenga lugar

75, cristalización en vez de evaporación, puede emplearse refrigeración por debajo de la temperatura atmosférica, por ejemplo a -30°C. o -40°C. ; y mediante operaciones sucesivas de evaporación de alcohol y refrigeración pueden obtenerse varias fracciones. Alternativamente, si no se requiere

80. γ -isomero puro, el total de los sólidos en el extracto pueden recuperarse juntos mediante evaporación del alcohol o añadiendo agua al extracto, de modo que se precipiten. Cuando se utilice alcohol en cantidades tales que no disuelva α -isomero, la cristalización fraccional producirá

85. entonces fracciones iniciales de γ -isomero prácticamente puro, mientras que si el extracto contiene algo de α -isomero, éste formará la primera fracción o fracciones y el γ -isomero

169362

- 4 -



90. cristalizará en la práctica. Utilizando alcohol metilico, se podrá emplear una cantidad hasta un peso igual al producto de clorinación adicional del cual se ha retirado el benzol no cambiado, para efectuar la extracción, sin disolver cantidad substancial del α -isomero, y aproximadamente 60% del alcohol puede retirarse del extracto sin producir la precipitación de cantidades apreciables de material distinto que el γ -isomero.

95. La obtención del producto de clorinación aditivo puede efectuarse de modo conocido. Por ejemplo, se echa cloro en benzol a temperatura ordinaria o elevada, mientras que se está irradiando el benzol con la radiación de una lámpara de arco de mercurio, luz de sol u otra radiación actínica. La introducción de cloro, puede continuar hasta que se obtiene una pasta de hexaclorobenzol, pero preferentemente, se para mientras que todo el producto está todavía en solución, puesto que entonces hay menos tendencia a que se formen productos de sustitución de cloro. Convenientemente la clorinación se continúa hasta que se obtiene de un 15% a un 20% de solución.

100. Con arreglo a una forma del procedimiento de la invención se efectúa la clorinación del benzol, mientras que se le está irradiando con la luz del sol o con la luz de una lámpara de arco de mercurio, echándole en cloro en tal proporción que quede prácticamente absorbido por completo. Convenientemente la temperatura se mantiene entre 40° C. y 50° C. Cuando la solución formada contiene de 15 a 20% de hexaclorobenzol, se para la clorinación y se añade a la solución, gradualmente, una gran cantidad de agua agitada que se mantiene de 75° a 80° C. de modo que se evapore el benzol y el hexaclorobenzol se precipite; el vapor de benzol puede condensarse, separado del agua que estará condensada con él, y utilizarle para ulteriores clorinaciones. El hexaclorobenzol precipitado se filtra del agua, se seca de 30° C. a 35° C., se muele y después se trata con

169362

24 M



- 5 -

- de 0.5 a 1.0 veces su peso con metanol frío, con agitación durante algún tiempo, por ejemplo 24 horas y la solución
125. resultante se filtra. El total de metanol puede mezclarse con el hexaclorobenzol, o puede dividirsele en varias partes, cada una de las cuales se utiliza sucesivamente, combinándose después los extractos resultantes o trabajándose separadamente. Los extractos, o extractos combinados, se calientan después
130. para evaporar de un 40% a un 60% de metanol y se les deja enfriar. De este modo se deposita γ -hexaclorobenzol cristalino y puede separarse por filtración o decantación y se seca. Alternativamente, puede recuperarse el total de los sólidos en solución echando la solución en tres veces
135. por lo menos su volumen de agua, de modo que los sólidos se precipiten: pueden después separarse del líquido mediante filtración o decantación y secado.

- En vez de retirar el benzol del material clorinado poniéndole en contacto con agua caliente, puede separarse
140. el benzol en un recipiente calentado exteriormente mantenido, si se desea, a reducida temperatura. Sin embargo, la separación del benzol por medio de agua caliente es un método especialmente apropiado puesto que se obtiene una separación eficaz del benzol sin someter el hexaclorobenzol
145. a condiciones en las cuales pudiera tener lugar descomposición parcial en triclorobenzol, obteniéndose el producto en forma conveniente para su manipulación.

- El γ -hexaclorobenzol obtenido por los métodos de la presente invención puede utilizarse en la fabricación
150. de compuestos para combatir las plagas, según se describe y reivindicada en una forma de llevar a cabo la invención de que es objeto una solicitud de patente inglesa que se halla en tramitación señalada con el nº 10.459/42. El hexaclorobenzol puede, si se desea, utilizarse para otros fines, como por
155. ejemplo para la fabricación de triclorobenzol.

El ejemplo siguiente ilustra, pero no limita la invención, estando tomadas todas las partes en peso.

Ejemplo.

169362

- Se echó cloro en una proporción de 22 partes por hora en 100 partes de benzol mantenido a 50° C. e irradiado con una lámpara de arco de mercurio. La absorción de cloro fué prácticamente completa. Después de una hora se interrumpió la clorinación. A la solución resultante de hexaclorobenzol se le añadió gradualmente una gran cantidad de
160. agua mantenida de 76° C. a 78° C. y el producto precipitado se filtró, se secó en un recipiente secador durante 24
165. horas y se molió. De este modo se obtuvieron 24 partes de hexaclorobenzol seco.

- El hexaclorobenzol molido se agitó con 20 partes de metanol en frío y la solución resultante se filtró calentándose para evaporar 10 partes de metanol y después se dejó enfriar a la temperatura atmosférica, dejándola reposar durante la noche. Los cristales que se separaron se filtraron y se secaron. De este modo se obtuvieron
170. 0.7 parte del γ -isomero ^{de hexaclorobenzol} que fundieron a 113° C.
- 175.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos"; caracterizándose
180. por lo siguiente:
- 185.

- 1º.- Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos, caracterizándose porque se trata el producto adicional de clorinación del benzol para producir
- γ -hexaclorobenzol o una mezcla de isómeros de hexaclorobenzol que tienen una proporción aumentada del γ -isomero, cuyo procedimiento comprende las fases de retirar el benzol no cambiado de él y extraer el material remanente
- 190.

169362

169362



- 7 -

195. con un alcohol alifático de bajo punto de ebullición en cantidad tal que disuelva el γ -isomero y deje una cantidad substancial de α -isomero no disuelta.

200. 29.= Procedimiento segun reivindicación 1, caracterizándose porque el alcohol alifático bajo se utiliza en cantidades suficientes para disolver prácticamente todo el γ -isomero sin disolver ninguna cantidad apreciable de α -isomero.

39.= Procedimiento segun reivindicaciones 1 o 2, caracterizándose porque el alcohol alifático de bajo punto de ebullición es metanol.

205. 49.= Procedimiento segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se utiliza metanol como alcohol alifático bajo en cantidades entre 0.5 y 1.0 vez el peso del producto adicional de clorinación del cual se ha retirado el benzol no cambiado.

210. 59.= Procedimiento segun reivindicación 4, caracterizándose porque el γ -isomero de hexaclorobenzol se recupera del extracto evaporando hasta un 60% del metanol, y procediendo a la cristalización del citado γ -isomero de la solución concentrada.

215. 69.= Procedimiento segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el benzol se retira del producto de clorinación poniendole en contacto con agua caliente para evaporar el benzol y el producto añadido restante se seca.

220. 79.= Procedimiento, segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el hexaclorobenzol se recupera de alcohol extraido mediante cristalización fraccionada.

225. 89.= Procedimiento segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la extracción con el disolvente se efectúa a la temperatura ambiente.

99.= Procedimiento segun una cualquiera de las

169362



24

- 8 -

230. reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el producto adicional de clorinación se obtiene clorinando benzol mientras se irradia este último con radiación actínica para producir una solución que contenga entre 15% y 20% de hexaclorobenzol.

235. 102.= Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos, caracterizado porque se obtiene hexaclorobenzol que tiene una proporción aumentada de γ -isomero, según queda substancialmente descrito con referencia al ejemplo anterior.

240. 112.= Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se obtiene hexaclorobenzol con una proporción aumentada de γ -isomero.

245. 122.= Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos, caracterizándose porque se obtiene γ -hexaclorobenzol por medio del procedimiento especificado en las reivindicaciones anteriores 1 a 9.

132.= Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 24 de marzo de 1945

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL