

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA **169417**

descriptiva sobre "Perfeccionamientos en la fabricación de isómeros de hexaclorobenzol"

POR

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DE

Millbank, Londres, Inglaterra.

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case 7074

169417

169417

MEMORIA DESCRIPTIVA

28 MAR. 19



sobre:

"Perfeccionamientos en la fabricación de isómeros de hexaclorobenzol".

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

El presente invento se refiere a perfeccionamientos en la fabricación de mezclas que contienen hexaclorobenzol y composiciones para combatir las plagas, que contienen dichas mezclas.

5. Ya se sabe que mezclas de hexaclorobenzoles isoméricas, se pueden obtener haciendo reaccionar cloro con benzol en condiciones que favorezcan la adición de cloro, pero no la sustitución de cloro por hidrógeno; después de extraer todo benzol no cambiado, queda una mezcla sólida de isómeros
10. en la que el  $\alpha$ -isómero, punto de fusión 158° C., predomina. El  $\beta$ -isómero, punto de fusión 305° C., y el  $\gamma$ -isómero punto de fusión 113° C., están también presentes. Tal mezcla de isómeros en la que predomina el  $\alpha$ -isómero se denomina convenientemente como un hexaclorobenzol bruto. La fase de
15. clorinación puede llevarse a cabo a temperatura ordinaria o

169417

- 2 -



elevada, ya sea en forma discontinua, cuando todos los isomeros están todavia/<sup>en solución</sup> en el benzol no cambiado, o ya sea en forma continua hasta que el  $\alpha$ -hexaclorobenzol sólido se separa. En ambos casos, el benzol no cambiado puede extraerse convenientemente poniendo en contacto la pasta o solución con agua caliente. En la solicitud de patente inglesa n<sup>o</sup> 9416/43 que se halla en tramitación se describe el aislamiento del  $\gamma$ -isomero o mezclas que contienen una proporción aumentada de él, de un hexaclorobenzol bruto, extrayendo el hexaclorobenzol bruto en frio con un alcohol alifático bajo, preferentemente metanol o etanol. El  $\alpha$ -isomero es poco soluble en el alcohol alifático bajo, en comparación con el  $\gamma$ -isomero, pudiendo por ello efectuarse una separación.

Hemos descubierto que para otros compuestos alifáticos, y para compuestos cicloalifáticos que contengan ciclos de 6 átomos de carbono que son disolventes en los hexaclorobenzoles, análoga relación de solubilidad existe entre  $\gamma$ -isomero y el  $\alpha$ -isomero, de modo que extrayendo el producto de clorinación del benzol añadido con tal disolvente, después de extraer el benzol no cambiado, se puede obtener una solución de hexaclorobenzoles isoméricos que contienen una proporción aumentada de  $\gamma$ -isomero hacia  $\alpha$ -isomero.

Segun el presente invento, un procedimiento para el tratamiento de hexaclorobenzol para obtener una composición que contiene una proporción aumentada de  $\gamma$ -isomero hacia alfa-isomero comprende la fase de extraerle con uno de sus disolventes alifáticos (otro que no sea un alcohol alifático bajo) o con uno de sus disolventes cicloalifáticos que contienen un ciclo de 6 átomos de carbono, empleándose tal cantidad de disolvente para disolver el  $\gamma$ -isomero y dejar una proporción apreciable del  $\alpha$ -isomero sin disolver.

Ventajosamente la cantidad de disolvente utilizada para llevar a cabo la extracción no es mucho mayor que la

169417

28 MAR.



- que se requiere para disolver prácticamente todo el  $\gamma$ -isomero. Sin embargo, si la presencia de algo de  $\alpha$ -isomero no constituye obstáculo, podrá utilizarse mas bien más del disolvente, y una proporción correspondiente del  $\alpha$ -isomero
55. estará entonces presente en el extracto junto con el  $\gamma$ -isomero. Algo de  $\beta$ -isomero puede haber tambien en la solución. Sin embargo, la cantidad de  $\beta$ -isomero en el hexaclorobenzol bruto es pequeña, y este isomero tiene una solubilidad menor que el  $\alpha$ -isomero en todos los disolventes que hemos tratado;
60. en ambos casos, por consiguiente, la cantidad de  $\beta$ -isomero en el extracto que contiene el  $\gamma$ -isomero será pequeña. Pueden formarse cantidades menores de hexaclorobenzoles <sup>clorinados</sup> por ejemplo, hexacloromonoclorobenzol, durante la clorinación inicial y estas estarán tambien presentes en la solución,
65. pues parece que tienen una solubilidad mayor en la mayor parte de los disolventes que en el  $\gamma$ -isomero.

- Compuestos apropiados que pueden utilizarse como disolventes para llevar a cabo la extracción comprenden normalmente, hidrocarburos clorinados <sup>líquidos</sup>, tales como por
70. ejemplo cloroformo, tetracloruro de carbono, cis-dicloretileno, transdicloretileno, tricloretileno, percloroetileno y dicloruro etilénico, ésteres, tales como acetato metílico, propionato metílico, dicloroacetato metílico, acetato etílico, acetato n-butílico, carbonato dietílico, normalmente hidrocarburos
75. líquidos, tales como nafta pesada, destilado inodoro, petroleo y esencia de petroleo. Entre otros disolventes alifáticos que pueden utilizarse se encuentran el alcohol diacetónico, acetal dimetílico, disulfuro carbónico, éter etílico, acetona y ácido acético glacial. Entre los
80. disolventes cicloalifáticos que contienen ciclos de 6 átomos de carbono y que pueden utilizarse se encuentran: el ciclohexano, el ciclohexeno, ciclohexanol, ciclohexanona y decahidronaftaleno.

- La tabla siguiente indica las solubilidades del
85.  $\alpha$ -isomero y del  $\gamma$ -isomero en estos disolventes a una

169417

28 MAR



- 4 -

temperatura de 20° C. Las solubilidades se dan como el número de partes  $\alpha$  o  $\gamma$ -isomero, respectivamente, presentes en 100 partes en peso de una solución saturada que contienen solamente uno de los isomeros.

90.	<u>Disolvente</u>	Solubilidades de	
		$\alpha$ -isomero	$\gamma$ -isomero
	<u>Hidrocarburos alifáticos clorados.</u>		
	cloroformo	6.31	23.98
	tetracloruro de carbono	1.89	6.70
95.	cis-dicloretileno	6.40	20.77
	trans-dicloretileno	6.77	22.45
	cloruro etilidénico	5.67	20.16
	percloretileno	2.39	7.37
	dicloruro etilénico	7.85	28.91
100.	tricloretileno	3.67	14.70
	cloruro isobutílico	4.33	14.94
	<u>Esteres de ácidos alifáticos carboxílicos.</u>		
	acetato metílico	13.64	27.72
105.	acetato etílico	12.72	35.74
	acetato n-butílico	10.82	31.54
	tricloracetato metílico	3.91	13.16
	propionato metílico	12.96	37.75
110.	<u>Disolventes cicloalifáticos con un ciclo de 6 átomos de carbono.</u>		
	ciclohexano	1.42	4.60
	ciclohexeno	5.46	17.40
	ciclohexanol	1.92	4.59
	ciclohexanona	17.26	36.66
115.	decahidronaftaleno	2.50	8.70

169417

- 5 -



	<u>Disolvente</u>	Solubilidades de:	
		$\alpha$ -isomero	$\gamma$ -isomero
	<u>Hidrocarburos alifáticos.</u>		
	aceite pesado para motores Diesel	1.53	4.13
	nafta pesada	5.84	18.10
120.	destilado inodoro	0.77	2.04
	petroleo (parafina)	1.18	3.15
	n-pentano	0.85	2.17
	<u>éter de petroleo</u>		
	punto ebullicion 40° C. a 60° C.	0.70	2.08
125.	punto ebullición 100°C a 120°C.	1.27	3.50
	"aceite blanco"	0.65	1.90
	<u>Diversos disolventes alifáticos.</u>		
	ácido acético glacial	4.24	10.24
	acetona	13.86	43.46
130.	acetnitrilo	5.52	26.41
	bromuro n-butílico	4.58	16.17
	alcohol diacetónico	5.35	20.97
	acetal dimetilico	14.31	38.70
	eter etílico	6.19	20.77
135.	paraldehido	3.06	10.00

La cantidad de disolvente seleccionada para llevar a cabo la extracción en cualquier forma del invento dependerá de la solubilidad del  $\gamma$ -isomero en aquel disolvente especial a la temperatura de extracción. El mínimo será en todo caso aquel que dé una mezcla de solución y un material no disolvente por lo cual es práctico separar el primero, y esto corresponde aproximadamente a cantidades iguales de disolvente y hexaclorobenzol bruto, aun cuando para los líquidos con un polvo disolvente bajo para los isomeros de hexaclorobenzol es preferible utilizar por lo menos 1.5 veces esta cantidad.

140. Sujeto a esta restricción, la cantidad más conveniente de disolvente será el mínimo que disolverá todo el  $\gamma$ -isomero, y puede hallarse mediante ensayo en cada caso especial.

145. En la práctica, al efectuar la extracción en frio con un

169417



- 6 -

150. disolvente de la tabla antes mencionada, una aproximación a una cantidad adecuada de disolvente puede deducirse mediante cálculo, del grado de solubilidad  $\gamma$  el mínimo de disolvente necesario para disolver todo el  $\gamma$  presente en una cantidad dada de una mezcla de isómeros. Se comprende, sin embargo,
155. que las cantidades de disolvente a utilizar, según se dan en este método, son aproximadas y por tanto, la proporción de disolvente para el hexaclorobenzol no es extremadamente crítica. Sin embargo, este método da una indicación de una cantidad de disolvente, la cual dará, a efectos prácticos, un
160. resultado útil. Así, pues, para extraer 100 partes en peso de hexaclorobenzol bruto que contiene 12% de  $\gamma$ -isómero con tricloretileno, serían adecuadas 70 partes de disolvente, con decahidronaftaleno serían apropiadas 125 partes y con ciclohexano 250 partes. Si la cantidad de disolvente
165. seleccionado de este modo es menor que el espacio ocupado por 100 partes en peso de hexaclorobenzol, será necesario en la práctica utilizar una cantidad mayor, y solamente un producto que contenga algo de  $\alpha$ -isómero además del  $\gamma$ -isómero puede obtenerse. Si el volumen del disolvente así selec-
170. cionado es mayor que el volumen de las 100 partes de hexaclorobenzol, podrá utilizarse más o menos de esta cantidad y resultará un producto que contenga una correspondiente cantidad mayor o menor de  $\alpha$ -isómero. Así pues en el caso de bisulfuro carbónico y ácido acético glacial puede utilizarse
175. más bien que esta cantidad mínima sin disolver grandes cantidades de  $\alpha$ -isómero. En estas condiciones será beneficioso emplear un disolvente que no pueda disolver más de 12 grms. aproximadamente de  $\gamma$ -hexaclorobenzol en 100 mls. de disolvente.
180. Si se desea utilizar un disolvente con un polvo disolvente mayor que éste, la última propiedad puede disminuirse mediante adición de un segundo líquido miscible en él que tiene por lo menos un poder disolvente bajo para los isómeros de hexaclorobenzol. Así, pues, ácido acético

169417

- 7 -



185. glacial se disuelve con hasta 15% en peso de agua y acetona con hasta un 25% en peso de agua. De análoga manera los disolventes hidrocarburos clorados y los disolventes ester carboxílicos pueden diluirse con pequeñas cantidades de un pentano o una fracción de esencia de petróleo.

190. Parece ser que, al menos en algunos casos, la presencia del  $\gamma$ -isomero en solución hace descender la solubilidad del  $\alpha$ -isomero. Entonces se puede, seleccionando convenientemente la proporción de disolvente de hexaclorobenzol obtener un extracto que contenga una proporción mucho mayor de  $\gamma$ -isomero en relación con  $\alpha$ -isomero de la indicada considerando las solubilidades de isómeros puros en el disolvente.

Para muchos disolventes de hidrocarburos las solubilidades absolutas son tan bajas que no es conveniente utilizarlos en la práctica. Por el contrario, algunos de aquellos que no tengan sino un pequeño poder disolvente pueden utilizarse no solamente para disminuir el poder disolvente de disolventes mas potentes como se ha descrito anteriormente, sino tambien para precipitar una parte por lo menos, del material disolvente de las soluciones de hexaclorobenzol en tales disolventes después de efectuada la extracción con este último. Así, pues, puede utilizarse esencia de petróleo para efectuar la precipitación, o precipitación parcial, de hexaclorobenzoles de una solución concentrada de ellos en nafta pesada o metanol.

200. En un método de llevar a la práctica nuestra invención se clorina benzol en condiciones que se obtenga hexaclorobenzol; convenientemente el cloro se echa en una cantidad de benzol frio o caliente irradiado por la luz del sol, o la luz de una lámpara de arco de mercurio. Se continúa la clorinación hasta que se obtiene de un 15% a un 20% de solución de hexaclorobenzoles isoméricos en benzol, aun cuando si se desea la clorinación puede continuarse hasta que resulte una pasta de hexaclorobenzol. A la solución o

220. pasta se la añade después gradualmente una cantidad de agua caliente, por ejemplo agua de 75° F. a 80° C., de modo que el benzol no cambiado se evapora y la mezcla de hexaclorobenzoles isoméricos se precipita. Esta mezcla se seca después en una estufa de aire o de otra manera y se muele de cualquier manera apropiada.
225. Semejante producto contiene aproximadamente de un 8% a 12% del  $\gamma$ -isomero. El material molido es después extraído en frío con el disolvente alifático o cicloalifático seleccionado, que puede ser por ejemplo, tricloretileno, ciclohexano o decahidronaftaleno. La extracción puede
230. llevarse a cabo mediante agitación del disolvente con el hexaclorobenzol durante un tiempo apropiado, por ejemplo de 1 a 2 horas. La solución resultante se separa después del material no disolvente mediante filtración, decantación o método análogo.
235. Si se desea, cuando se utiliza un disolvente relativamente volátil el disolvente puede evaporarse del extracto así obtenido para dar un contenido sólido de  $\gamma$ -isomero. Los sólidos pueden recuperarse mediante métodos de cristalización fraccional o precipitación fraccional, con los cuales
240. pueden obtenerse dos o más fracciones que contengan más o menos del  $\gamma$ -isomero que el sólido obtenido por evaporación de todo el disolvente. De este modo puede tratarse un ácido acético glacial con agua para precipitar todo o parte del hexaclorobenzol en solución y el extracto obtenido
245. utilizando tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloretileno o percloroetileno, puede tratarse de modo similar con un pentano o una fracción de esencia de petróleo.
- Pueden utilizarse otros métodos para llevar a la práctica la invención. Así pues, cuando se elija un disolvente
250. en el que las solubilidades de hexaclorobenzoles sean relativamente altas, por ejemplo, cloroformo o acetona, puede hacerse una solución del total del material en tal cantidad de disolvente caliente que la solución sea supersaturada en frío, y la solución refrigerada, de modo que se

169417

-9 -



255. separe una cantidad substancial de hexaclorobenzol que puede ser principalmente el  $\alpha$ -isomero. Después de retirar este sólido quedará una solución que contenga una mezcla de isomeros con una proporción de  $\gamma$  a  $\alpha$  aumentada a un grado que dependerá de la proporción de disolvente tomado.
260. Por otra parte, antes de efectuar la extracción el hexaclorobenzol bruto puede lavarse con un líquido que tiene una solubilidad baja para el  $\gamma$ -isomero, tal como esencia de petroleo en cantidad suficiente para extraer los hexaclorobenzoles sin disolver cantidad alguna apreciable de  $\gamma$ -isomero.
265. Se obtendrá un extracto libre de estas impurezas. Esto puede ser beneficioso, por ejemplo, si se desea recuperar  $\gamma$ -isomero del extracto por cristalización fraccional, pues estas impurezas manchan la separación limpia y la naturaleza cristalina de la fracción depositada en la solución. Pueden
270. utilizarse otros líquidos para este objeto, en lugar de esencia de petroleo entre los que se encuentran el n-pentano, el destilado inodoro, glicol etilénico y ácido acético que contenga de 15% a 20% de agua.
- Si se desea, el hexaclorobenzol bruto puede antes
275. de tratarle con un disolvente, someterle a un tratamiento desodorizante; así pues, se le puede hervir con ácido nítrico concentrado como se describe en la solicitud de patente inglesa nº 19.477/43 que se halla en tramitación, tratado con hidrógeno naciente como se describe en la
280. solicitud de patente inglesa que se halla en tramitación, nº 3.434/45, o con gel de sílice o carbono absorbente como se describe en las solicitudes de patentes inglesas numeros 18571/44, 3437/45 y 3438/45. Semejante tratamiento preliminar se aplica convenientemente cuando el extracto
285. disolvente que contiene el  $\gamma$ -isomero se utiliza en la producción de pulverizaciones mediante dilución con otro disolvente o con nuevas cantidades del mismo disolvente como se describe a continuación.

El extracto obtenido por uno cualquiera de los

169417

- 10 -



290. métodos antes descritos o la mezcla de isómeros obtenida de él que contiene una proporción aumentada del  $\gamma$ -isómero, comparada con el material original, puede emplearse en la producción de compuestos para combatir las plagas como se describe en la solicitud de patente inglesa n.º 10.459/42 que
295. se halla en tramitación. Pueden obtenerse pulverizaciones apropiadas para combatir las plagas diluyendo la solución, obtenida mediante extracción de hexaclorobenzol bruto con disolvente según el presente invento con nuevas cantidades del mismo disolvente o con otro disolvente miscible en él.
300. Así, pues, por ejemplo, la extracción puede efectuarse por medio de decahidronaftaleno y el extracto de disolvente puede diluirse con nafta pesada o kerosina para dar pulverizaciones adecuadas para combatir moscas o mosquitos.

Los ejemplos siguientes ilustran, pero no limitan el invento, estando tomadas todas las partes en peso.

EJEMPLO 1.

Se clorinó benzol echando cloro en él a 50% C., mientras se le irradiaba con una lámpara de mercurio. Cuando la cantidad de cloro reaccionante correspondió a la formación de una solución al 20% de hexaclorobenzoles en benceno, se paró la clorinación y se añadió a la solución gradualmente agua caliente hasta evaporar el benzol. La mezcla de hexaclorobenzoles que quedaba se filtró, se secó y se molió. El producto

310. contenía aproximadamente 12% de  $\gamma$ -hexaclorobenzol.

100 partes del producto molido se agitaron durante algún tiempo en frío con 312 partes de ciclohexano, y la solución se filtró. Contenia 18 partes de sólidos de los cuales 12 partes aproximadamente eran  $\gamma$ -hexaclorobenzol. Evaporando el ciclohexano de la solución podrían obtenerse

320. 18 partes de sólidos que contenían 66% del  $\gamma$ -hexaclorobenzol.

EJEMPLO 2.

Hexaclorobenzol molido, obtenido según el ejemplo 1, se sometió a un tratamiento desodorizante poniéndole en contacto con gel de sílice en bruto durante varias horas, y

169417 28



- 11 -

325. después se extrajo la gel de sílice mediante tamizado. Este método se describe y reivindica en la solicitud de patente inglesa que se halla en tramitación nº 19477/43. Se agitaron 100 partes del material desodorizante con 120 partes de decahidronaftaleno y se filtró la solución. La solución
330. contenía 18 partes de sólidos de los cuales 11.4 partes eran  $\gamma$ -hexaclorobenzol. Diluyendo la solución con 20 partes en volumen de petróleo se obtuvo un líquido apropiado para utilizarle como una pulverización para moscas.

EJEMPLO 3.

335. 100 partes de hexaclorobenzol molido, obtenidas como en el ejemplo 1 se agitaron en frío con 60 partes de nafta pesada y se filtró la solución. La solución contenía 32.5 partes de sólidos de los cuales 12 partes era  $\gamma$ -isomero.

EJEMPLO 4.

340. 60 partes de hexaclorobenzol molido obtenido como en el ejemplo 1, se agitaron una vez en frío con 30 partes de tricloretileno y se filtró la solución. Contenía 15 partes de sólidos, de las cuales aproximadamente una tercera parte pareció ser  $\gamma$ -hexaclorobenzol. Evaporando el
345. tricloretileno de la solución se podrán obtener de este modo 15 partes de sólidos que contengan aproximadamente 33% de  $\gamma$ -hexaclorobenzol.

EJEMPLO 5.

350. 400 partes de hexaclorobenzol molido, obtenido como en el ejemplo 1 fueron mezcladas al reflujo con 3000 partes de cloroformo y se filtró la solución. Se hizo hervir cloroformo fuera de la solución hasta que se desprendió una solución lo suficientemente concentrada para depositar 310 partes de sólidos enfriando a la temperatura del ambiente. La
355. solución se refrigeró después de modo que se depositó este sólido y el líquido madre se filtró. La solución contenía prácticamente todo el  $\gamma$ -hexaclorobenzol presente en la materia primitiva.

EJEMPLO 6.

360. 60 partes de hexaclorobenzol molido obtenido como

16941769417



- 12 -

28 MAR 1944

365. en el ejemplo 1, se agitaron en frío con 45 partes de ácido acético glacial, y se filtró la solución. La solución contenía 23 partes de sólidos de las cuales 5 partes fueron  $\gamma$ -isomero. Diluyendo la solución de ácido acético glacial con un gran volumen de agua los sólidos en solución se precipitaron, después se filtraron y secaron para dar un material que contenía 21% de  $\gamma$ -hexaclorobenzol.

EJEMPLO 7.

370. 200 partes de hexaclorobenzol bruto, obtenido como en el ejemplo 1, que contenía 12% de  $\gamma$ -isomero fueron agitadas durante una hora a la temperatura ambiente con 100 partes de acetato metílico. La pasta resultante se filtró y se obtuvieron 130 partes de filtrado. Al evaporarse el producto filtrado hasta la sequedad se obtuvieron 57 partes de sólido que contenían 42% de  $\gamma$ -hexaclorobenzol.

N O T A

380. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 3 de abril de 1944, nº 6145/44 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo

385. lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Perfeccionamientos en la fabricación de isómeros de hexaclorobenzol"; caracterizándose por lo siguiente:

390. 1º.- Perfeccionamientos en la fabricación de isómeros de hexaclorobenzol caracterizándose porque se obtiene una composición que contiene una proporción aumentada de  $\gamma$ -isomero en relación con alfa-isomero, la cual comprende la extracción de hexaclorobenzol bruto con uno de sus disolventes alifáticos, otro que un alcohol alifático bajo o con un disolvente cicloalifático de él que contenga un ciclo de 6 átomos

395.

169417

169417<sup>8</sup>



- 13 -

de carbono, empleándose tal cantidad de disolvente para disolver el  $\gamma$ -isomero y dejar una proporción substancial del  $\alpha$ -isomero sin disolver.

400. 2<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos segun reivindicación 1, caracterizándose porque la extracción se efectúa agitando el hexaclorobenzol bruto con el disolvente seleccionado en cantidad suficiente para dar una pasta que contenga el  $\alpha$ -isomero en estado sólido y separar la fase líquida del sólido.

405. 3<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos segun reivindicaciones 1 o 2, caracterizándose porque la cantidad de disolvente utilizada para llevar a cabo la extracción no es marcadamente mayor que la que se requiere para disolver prácticamente todo el  $\gamma$ -isomero, y permite que la solución resultante se separe del sólido no disuelto.

410. 4<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizándose porque el disolvente seleccionado comprende un hidrocarburo alifático clorado normalmente líquido.

415. 5<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos, segun una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizándose porque el disolvente seleccionado comprende un ester de un ácido carboxílico alifático.

420. 6<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos segun una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizándose porque el disolvente seleccionado es ciclohexano, ciclohexeno, ciclohexanol, ciclohexanona o decahidronaftaleno.

425. 7<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el disolvente seleccionado es volátil y una mezcla de isomeros que contiene una proporción aumentada de  $\gamma$ -isomero se aísla del extracto evaporando por lo menos parte del disolvente hasta hacer que se deposite  $\gamma$ -isomero.

430. 8<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos segun una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, 1 a 6, caracterizándose porque la

169417

- 14 -



mezcla de isómeros que contienen una proporción aumentada de  $\gamma$ -hexaclorobenzol se recupera del extracto añadiéndola un líquido que tiene cuanto más un poder disolvente bajo para el  $\gamma$ -hexaclorobenzol y el cual es miscible con el disolvente seleccionado.

435. 9<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos según reivindicación 8, caracterizándose porque la extracción se efectúa por medio de ácido acético glacial, y la mezcla de isómeros se recupera del extracto resultante mezclando el último con agua,

440. 10<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos según reivindicaciones precedentes y más particularmente conforme a la reivindicación 8 caracterizándose porque la extracción se lleva a cabo mediante un hidrocarburo alifático clorinado, o un éster ácido carboxílico alifático y la mezcla de isómeros es recuperada del extracto resultante mezclando este último con un pentano o una fracción de esencia de petróleo.

445. 11<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el hexaclorobenzol bruto se obtiene mediante clorinación del benzol a temperatura ordinaria o elevada mientras se está irradiando el benzol con radiación actínica, interrumpiendo la clorinación mientras está presente el benzol no cambiado, y poniendo el producto en contacto con agua caliente de modo que se evapore el benzol no cambiado.

450. 12<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se trata el producto aditivo de cloruración del benzol para obtener una mezcla de isómeros que contienen una proporción aumentada de  $\gamma$ -isómero substancialmente como se ha descrito con referencia a los ejemplos anteriores.

455. 13<sup>a</sup>.= Perfeccionamientos en la fabricación de isómeros de hexaclorobenzol, caracterizándose porque la composición obtenida por el procedimiento que se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

169417

- 15 -



28 MAR

contiene una proporción aumentada de  $\gamma$ -isomero en relación con el alfa-isomero.

14.= Perfeccionamientos en la fabricación de isomeros de hexaclorobenzol; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 de marzo de 1945.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Por Poder de J. GOMEZ ACEBO