

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA ¹⁶⁹⁸³⁶

descriptiva sobre "Procedimiento para aislar una forma isomera de hexaclorobenzol".

POR

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DE

Millbank,

Londres.

Inglaterra.

169836

I.C.I. 7169

169836



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para aislar una forma isomera de hexa-
"clorobenzol".

=====

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

=====

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en la obtención de compuestos orgánicos, y particularmente al aislamiento de gama-hexaclorobenzol o mezclas que contengan dicho isomero.

5. Se sabe que se puede obtener hexaclorobenzol mediante reacción de cloro con benzol en condiciones que favorezcan la adición de cloro, pero no la sustitución de cloro por hidrógeno; de este modo, el cloro podrá pasar al benzol a la temperatura normal o más elevada, por ejemplo a 50 - 60° C.,
10. mientras se procede a irradiar el benzol mediante radiación actínica. Después de eliminar del producto de clorinación todo el benzol inalterado, resulta una mezcla de hexaclorobenzoles estereoisoméricos, en la que predomina el alfa-isomero, con un punto de fusión a 158° C., pero donde también están presentes el beta-isomero (p.f. a 305° C.) y el gama-isomero (p.f. a 113° C.). Pueden también formarse durante

169836



- 2 -

la clorinación, pequeñas cantidades de hexaclorobenzol cloro-sustituido, por ejemplo el cuerpo de monocloro, estando presentes en la mezcla de isómeros. Tal mezcla, en la que

20. predomina el alfa-isómero, llamamos convenientemente hexaclorobenzol bruto. La clorinación a temperatura normal o más elevada puede interrumpirse mientras se encuentran todos los isómeros todavía disueltos en el bencol inalterado, o bien se podrá continuarla hasta que se separe el alfa-isómero

25. sólido; en cualquier caso, se recupera convenientemente el hexaclorobenzol bruto, poniendo en contacto el producto de clorinación con agua caliente, por ejemplo agua a 75-80° C., con objeto de expulsar el bencol inalterado.

Hasta ahora, se ha obtenido el gama-isómero, continuando

30. la clorinación del bencol hasta formar un barro de alfa-hexaclorobenzol después se separa mediante filtración el alfa-isómero sólido, sometiendo la lejía madre a cristalización fraccionada, para recuperar beta- y gama-isómero. Naturalmente, dicha lejía madre está saturada con alfa-

35. isómero y, aparte de beta- y gama-isómero, contendrá cantidades menores de hexaclorobenzoles cloro-sustituídos, formadas durante la clorinación. Durante la subsiguiente cristalización fraccionada, algo de alfa-isómero cristaliza con el gama-isómero, haciendo difícil el aislamiento de éste y

40. complicado de realizar el método. Asimismo, los hexaclorobenzoles cloro-sustituídos, que parecen ser más fácilmente solubles en bencol que el gama-isómero, pueden también dificultar la limpia separación del gama-isómero cristalino.

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento

45. para tratar hexaclorobenzol bruto con objeto de obtener el gama-isómero o un compuesto que contenga una proporción acrecentada de gama-isómero en relación con alfa-isómero, comprende la extracción del hexaclorobenzol bruto con un disolvente, y por tanto comprende por lo menos un homólogo,

50. normalmente líquido, de bencol en cantidad suficiente para disolver gama-isómero y dejar sin disolver una proporción



substancial de alfa-isomero. Adecuadamente se compondrá el disolvente de uno o varios homólogos de benzol, conteniendo en la molécula no más de 9 átomos de carbono.

55. El alfa-isomero muestra una solubilidad menor en benzol que el gama-isomero y de este modo, los sólidos presentes en el extracto obtenido por tal procedimiento, tienen una proporción aumentada de gama-isomero en relación con alfa-isomero, comparado con el material de partida. También estarán
60. presentes en el extracto, pequeñas cantidades de beta-isomero, y cuerpos más altamente clorinados y presentes en el producto de clorinación. No hay que poner reparos a la presencia de beta-isomero., y tampoco lo es, para muchas aplicaciones, la de material de clorinación más elevada. Sin embargo, la
65. presencia de tal material tiende a dificultar la terminación de la cristalización del gama-isomero; parece que está también relacionado con el olor que posee el hexaclorobenzol bruto. Por tanto, si se desea aislar gama-hexaclorobenzol cristalino, o disminuir el olor del extracto que contiene
70. el gama, puede ser ventajoso el tratar el hexaclorobenzol bruto antes de la extracción, eliminando por lo menos parte de dichas materias, tal como a continuación se indica.
- Aunque cualquier tipo normal de homólogo líquido de benzol puede ser utilizado para efectuar la extracción,
75. resulta ventajoso escoger uno que no tenga un punto de ebullición indebidamente elevado, pues, así resulta más fácil la subsiguiente recuperación del hexaclorobenzol. Por esta razón, preferimos elegir un homólogo que no contenga mas de 9 átomos de carbono. Tales homólogos compren-
80. den: tolueno, orto-, meta- y para-xileno, xileno comercial, mesitileno, cumeno, y pseudocumeno, Nosotros preferimos emplear tolueno o xileno comercial, pues éstos se pueden encontrar acabados, siendo asimismo los de punto de ebullición más bajo entre los homólogos. Entendemos por
85. xileno comercial la mezcla de isómeros de xileno, obtenida mediante destilación de alquitrán de hulla, normalmente



vendido bajo el nombre de "xileno".

- Al llevar a cabo el procedimiento objeto de la presente invención, resulta ventajoso realizar la extracción de tal manera
90. que se disuelva esencialmente todo el gama-isomero y por lo menos una pequeña proporción del alfa isomero. Tratándose de tolueno o de xilenos, se puede emplear una cantidad de disolvente para la extracción, correspondiente a la mitad del peso del hexaclorobenzol bruto, sin disolver la menor cantidad substancial de alfa-hexaclorobenzol. Sin embargo, se puede emplear
95. bastante más disolvente de lo que corresponde a dicha cantidad preferida, si no se ponen reparos a la presencia de algo de alfa-isomero en el producto. También puede ser conveniente el utilizar una cantidad bastante mayor de disolvente, pero
100. con mucho menor capacidad disolvente. A este objeto puede ser conveniente utilizar un líquido que consiste en una mezcla del homólogo de benzol con un líquido que se puede mezclar con él, pero teniendo a lo sumo una capacidad disolvente reducida para gama-hexaclorobenzol; líquidos
105. adecuados a este propósito son mezclas de tolueno, o un xileno entre 10% y 20% de un hidrocarburo alifático, normalmente líquido, de punto de ebullición bajo, tal como un pentano o las diferentes fracciones de esencia de petróleo.
110. Se puede realizar la extracción convenientemente en frío, es decir, a una temperatura no muy diferente del ambiente, La subsiguiente recuperación del producto del extracto, se efectuará mediante cristalización fraccionada, por ejemplo calentando la solución a presión ordinaria o
115. reducida, para evaporar parte del disolvente, y permitiendo que la solución concentrada se enfríe a la temperatura del ambiente. Alternativamente, si no se necesita obtener gama-isomero puro, se podrá recuperar un producto que contenga todo lo que queda de este isomero en el extracto, mediante
120. evaporación del solvente volátil en una operación.

La obtención del producto adicional de clorinación

169836



- 5 -

- se puede realizar en forma conocida. Por ejemplo, se hace pasar cloro por benzol a la temperatura normal o elevada, mientras se irradia el benzol con la radiación procedente de una lámpara de arco de mercurio, luz solar u otra radiación actínica. Se puede continuar con la introducción de cloro hasta obtener un barro de hexaclorobenzol, pero se continuará preferentemente mientras todo el producto quede aún en solución, pues, en esta fase estará presente una proporción más pequeña de productos de sustitución. Convenientemente se continúa la clorinación hasta que se obtenga una solución con un 15 - 20% de hexaclorobenzol, en peso.

125. Se puede eliminar el benzol de la solución, o del barro, mediante contacto con agua caliente de 75 - 80° C.
130. Alternativamente, se puede evaporar el benzol en una caldera calentada exteriormente y si se desea a baja presión. Sin embargo, la eliminación del benzol mediante agua caliente representa un método particularmente conveniente, puesto que se obtiene la eliminación eficaz del benzol sin exponer el hexaclorobenzol a condiciones en las cuales pudiera producirse una descomposición formando triclorobenzol, y porque así se obtiene el producto en forma adecuada para su manejo.

140. Antes de proceder a la extracción, de acuerdo con la presente invención, se puede someter el hexaclorobenzol así obtenido a un tratamiento de desodoración antes citado, mediante ebullición con ácido nítrico concentrado, tal como se describe en la solicitud de patente inglesa nº 3434/45, o bien mediante contacto con gel de sílice o carbón absorbente, tal como se describe en las solicitudes de patentes inglesas

145. Nos. 18571/44, 3437/45 y 3438/45. Otro método efectivo para eliminar al menos una proporción substancial de materia altamente clorinada consiste en lavar el hexaclorobenzol bruto en frío con un hidrocarburo alifático, normalmente líquido, utilizando una cantidad insuficiente para disolver cantidades crecidas de gama-hexaclorobenzol. Hidrocarburos adecuados a este objeto son los pentanos y las diferentes
- 150.
- 155.

169836



- 6 -

MAY 1941

160. fracciones de hidrocarburo obtenidas en la industria del petroleo y conocidos bajo el nombre de esencia de petroleo. Las cantidades que se han de emplear de estos hidrocarburos, corresponden aproximadamente a cantidades iguales en peso al hexaclorobenzol bruto, pero se pueden emplear cantidades algo mayores, digamos, el doble del peso del hexaclorobenzol bruto.

165. En una forma de realización de la presente invención, se efectúa la clorinación del benzol mientras se le irradia con luz solar o luz procedente de una lámpara de arco de mercurio, haciendo pasar tanto cloro para que quede completamente absorbido. Convenientemente se mantiene la temperatura entre 40 y 50°. Cuando la solución así formada contiene de 15 - 20% de hexaclorobenzol, se para la clorinación y se adiciona la solución gradualmente a un amplio volumen de agua, agitada, que se mantiene a 75 - 80° C.; puede ser separada del agua mediante filtración o decantación, secando a 30 - 35° C. y moliendo después. Para efectuar la extracción, se agita durante algun tiempo, aproximadamente durante 1 - 2 horas, con aproximadamente 0'5 veces su peso, de tolueno; la solución resultante se separa luego mediante filtración. Convenientemente se adiciona el hexaclorobenzol al disolvente en porciones, agitando dicho disolvente.

175. El extracto puede calentarse para evaporar esencialmente todo el tolueno, obteniendose un residuo que se compone principalmente de una mezcla de hexaclorobenzol isomérico, conteniendo una proporción acrecentada de gama-isomero en relación con el alfa-isomero. En lugar de eliminar por evaporación todo el tolueno, se puede concentrar el extracto calentado, para evaporar parte del disolvente, enfriando después con objeto de que pueda tener lugar la cristalización. De este modo, si al principio se evapora un tercio a una mitad del tolueno, se podrá obtener una fracción que se compone toda ella substancialmente de gama-isomero. De esta manera se pueden obtener varias fracciones sólidas, sucesivamente. Tambien

180.

185.

190.



195. pueden emplearse otros métodos para recuperar el sólido que contiene gama. Por ejemplo se puede provocar que se depositen en el extracto cristales de hexaclorobenzol, refrigerándolo a temperaturas más bajas que la normal sin previa concentración, o bien adicionando suficiente cantidad de un líquido susceptible de mezclarse y que muestre a lo sumo una reducida solubilidad para isómeros de hexaclorobenzol, por ejemplo un pentano o una esencia de petróleo.

200. Se pueden utilizar, el gama-hexaclorobenzol, el sólido conteniendo una proporción acrecentada de gama-isómero, o el extracto que contiene este último compuesto, para la preparación de compuestos insecticidas, tales como se describen y se reivindican en una forma de realización de la invención

205. según la solicitud de patente inglesa nº 10459/42. También pueden obtenerse soluciones insecticidas adecuadas para ser pulverizadas, mediante dilución del extracto con un disolvente susceptible de ser mezclado, para el hexaclorobenzol, tal como petróleo, que no provoca la precipitación del sólido disuelto.

210. Si se desea, se puede utilizar el alfa-hexaclorobenzol también para otras aplicaciones, como por ejemplo en la fabricación del triclorobenzol.

A continuación ilustraremos, por medio de ejemplos no limitativos, el alcance del invento, siendo todas las partes indicadas en peso,

215. EJEMPLO 1.

Se hace pasar cloro en benceno, en la medida de 22 partes por hora por cada 100 partes de benceno, manteniendo el benceno a 50°C. e irradiándolo por medio de la radiación de una lámpara de arco de mercurio. La absorción del cloro resulta casi completa. Al cabo de una hora se para la cloración. La solución resultante de hexaclorobenzol se adiciona gradualmente a un gran volumen de agua mantenida a 76-78°C. y removida con un agitador. Se filtra el producto precipitado, se seca en un secador de bandeja y se tritura.

225. 1000 partes de hexaclorobenzol triturado, así



obtenido, se agitan en frio, durante 2 horas, con 450 partes de xileno comercial, se separa la solución resultante mediante filtración, y se lava el material restante no-disuelto, con 100 partes del xileno, adicionandolo a la solución.

230.

Eliminando el xileno por evaporación desde la solución, se obtienen aproximadamente 300 partes de sólido que contienen substancialmente la totalidad del gama-isomero que se hallaba en las 1000 partes de hexaclorobenzol triturado.

235.

EJEMPLO 2.

1000 partes de hexaclorobenzol triturado, obtenido segun el ejemplo 1, se agitan en frio con 425 partes de tolueno durante 2 horas; se separa la solución resultante por medio de filtración y se lava el residuo del filtro con 100 partes de tolueno, adicionando los lavados a la solución.

240.

Eliminando del extracto el tolueno por evaporación, se obtienen aproximadamente 300 partes de sólido que contienen substancialmente todo el gama-isomero que se hallaba en el material triturado.

245.

EJEMPLO 3.

5 partes de extracto de xileno, que contienen 2 partes de sólido obtenido segun ejemplo 1, se diluyen con 50 partes de un petroleo ligero que hierve en el orden de los 198 - 257° C. Se empleó el líquido con éxito en forma de pulverización para combatir las moscas caseras.

250.

EJEMPLO 4.

Un aceite larvicida para el tratamiento de agua estancaaa, se prepara mezclando 5 partes de extracto de xileno que contiene 2 partes de sólido, obtenido segun ejemplo 1 con 50 partes de aceite blanco. ("Aceite blanco" es un petroleo con un punto de ebullición inicial a 300° C. y destilando al 78% del mismo a menos de 367° C.).

255.

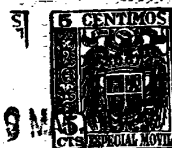
EJEMPLO 5.

100 partes de hexaclorobenzol bruto se agitan a la temperatura del ambiente, con 44 partes de tolueno durante una hora. Se filtra el barro resultante, obteniendo 63

260.

169836

169836



- 9 -

partes de producto filtrado. Después de calentar el filtrado con objeto de evaporar 19 partes de tolueno, se deja enfriar a la temperatura del ambiente, depositándose 2'5 partes de gama-isomero substancialmente puro, que se aíslan mediante filtración.

Otras cantidades más de sólido que contienen gama-isomero, se podrán obtener adicionando 20 partes de esencia de petróleo, con un punto de ebullición de 80° C. a la lejía madre.

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. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 18 de mayo de 1944, nº 9547/44, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y 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 aislar una forma isomera de hexaclorobenzol"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para aislar una forma isomera de hexaclorobenzol, caracterizándose porque con objeto de obtener el gama-isomero o un compuesto que contenga una proporción elevada del mismo en relación con el alfa-isomero, se procede a extraer por medio de un disolvente para el hexaclorobenzol bruto, al menos un homólogo normalmente líquido del benzol, siendo la cantidad del disolvente suficiente para disolver el gama-isomero, dejando sin disolver una proporción substancial de alfa-isomero.

2º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente se compone de uno o varios homólogos de benzol, conteniendo en la molécula como máximo

169836

- 10 -



9 átomos de carbono.

32.= Procedimiento según reivindicación 2, caracterizándose porque el disolvente es tolueno o xileno comercial.

300. 42.= Procedimiento según reivindicación 1, caracterizándose porque el disolvente consiste en una mezcla de tolueno y xileno comercial, con 10 - 20% de un pentano o una fracción de esencia de petróleo.

305. 52.= Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se realiza la extracción con suficiente disolvente para disolver substancialmente la totalidad del gama-isomero, sin disolver ninguna cantidad apreciable del alfa-isomero.

310. 62.= Procedimiento según reivindicación 5, caracterizándose porque se realiza la extracción en frío, con una cantidad de tolueno o xileno comercial que pesa aproximadamente la mitad del hexaclorobenzol bruto.

315. 72.= Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se realiza la extracción agitando el hexaclorobenzol bruto con suficiente cantidad de disolvente para obtener un barro que contiene el alfa-isomero en una fase sólida y separando la fase líquida de la sólida.

320. 82.= Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se aísla del extracto una mezcla de isómeros que contiene una proporción elevada de gama-isomero, evaporando por lo menos parte del disolvente para que se deposite el gama-isomero.

325. 92.= Procedimiento según reivindicaciones 1 - 7, caracterizándose porque se aísla del extracto una mezcla de isómeros que contiene una proporción elevada de gama-isomero, mediante adición al extracto, en cantidad suficiente para precipitar dicha mezcla, de un líquido que se mezcla con el disolvente y que tenga a lo sumo una capacidad muy reducida para el gama-isomero.

330. 102.= Procedimiento según reivindicación 9, caracteri-

169836



- 11 -

9 MAY 1945

zándose porque el líquido adicionado al extracto es un pentano o una fracción de esencia de petróleo.

335. 11a.= Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque se obtiene el hexaclorobenzol bruto mediante tratamiento de benzol con cloro con radiación actínica, parando la clorinación mientras queda aun presente benzol sin cambiar, y poniendo el producto de clorinación en contacto con agua caliente con objeto de eliminar el benzol no transformado.

340. 12a.= Procedimiento para aislar una forma isomera de hexaclorobenzol"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 9 de mayo de 1945.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Por Poder de J. CÓMEZ ACEBO