

PATENTE DE INVENCION



Ref: Your Case No. 33246/RE-2818.

304199

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de composiciones difenoxibifenlicas".

=====

Solicitante. MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en 800 North Lundbergh Boulevard, St.Louis, Missouri. EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la clase de composiciones difenoxibifenlicas en las que por lo menos uno de los grupos fenoxilos está en la posición meta en el núcleo bifenilo. Esta invención abarca los específicos compuestos 3,2'-difenoxibifenilo,

5.

304199



5. 3,3'-difenoxibifenilo, 3,4'-difenoxibifenilo y 3,4-difenoxibifenilo, mezclas de los citados compuestos y mezclas de la mencionada clase de compuestos en las que dichos compuestos están preferiblemente presentes en una cantidad del 50% en peso por lo menos de la composición total. La presente invención está dirigida también al procedimiento de producción de los compuestos y mezclas mencionados.

10. Los presentes requisitos críticos para flúidos funcionales a elevadas temperaturas son extremadamente restrictivos. Así, el flúido funcional puede requerirse como lubricantes sintéticos para motores de reacción, como flúidos hidráulicos y lubricantes para aviones supersónicos y proyectiles dirigidos, como refrigerantes para equipo electrónico, como refrigerantes-moderadores para reactores nucleares, como agentes de transferencia de calor, etc., en los que con frecuencia se requiere que el flúido funcione a extremados niveles de temperaturas de hasta 426,67°C y superiores,
15. y por otra parte a temperaturas atmosféricas normales. Estos requisitos plantean el problema difícilísimo de encontrar adecuadas composiciones que sean térmicamente estables a las temperaturas muy elevadas, pero que sean todavía fluidos a las temperaturas inferiores.
20. Los fluidos deben poseer también las características de ser resistentes a la oxidación y a la degradación en presencia de energía radiante. Los fluidos han de poseer también unas adecuadas propiedades de temperatura-viscosidad y adecuada lubricidad, es decir los
25. fluidos no han de hacerse demasiado ligeros a las
- 30.



- temperaturas muy elevadas y/o demasiado espesos a las temperaturas inferiores, requiriendo así una amplia gama de fluidez y han de poseer unas adecuadas características lubricantes en la gama de temperatura, a que se somete un sistema particular. Los fluidos deben poseer una presión de vapor relativamente baja para impedir su volatilización a las elevadas temperaturas de funcionamiento.
- 5.
- Los éteres polifenólicos han resultado ser materiales eminentemente adecuados para su empleo a elevadas temperaturas como fluidos funcionales, pero tales composiciones han sido relativamente costosas.
- 10.
- El principal objeto de la presente invención es el de preparar composiciones fluidas funcionales que posean una elevada estabilidad térmica a temperaturas del orden de 371,11 a 426,67°C aproximadamente y superiores. Otro objeto de la invención es la provisión de composiciones fluidas funcionales que puedan mantenerse en un estado fluido entre una temperatura atmosférica normal aproximadamente y temperaturas muy elevadas del orden de 426,67°C aproximadamente y superiores. Otro objeto de la invención es el de proporcionar composiciones fluidas funcionales que posean buenas características de temperatura-viscosidad y lubricidad, tengan una elevada resistencia a la oxidación, elevada estabilidad a la radiación, baja presión de vapor y estén sustancialmente libres de acción corrosiva. Otro objeto de la invención es la provisión de un procedimiento económico para la producción de composiciones fluidas funcionales pro-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

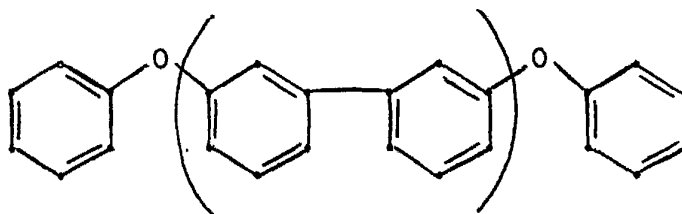
334199



vistas de una serie de las propiedades químicas y físicas anteriormente expuestas. Otros objetos y ventajas de esta invención resultarán evidentes para los expertos en el arte mediante las siguiente descripción.

5.

Se ha descubierto ahora que miembros específicos de los difenoxibifenilos, es decir composiciones que tienen la fórmula estructural:



10.

en la que por lo menos uno de los sustitutivos fenoxilos está en configuración meta respecto al núcleo bifenilo, son particularmente útiles como fluidos funcionales térmicamente estables. De los 12 difenoxibifenilos posibles, solo 4 isómeros tienen adecuadas propiedades físicas para proporcionar la amplia gama deseada de fluidez a determinadas temperaturas,

15.

necesaria para su empleo como adecuadas composiciones fluidas funcionales. Los isómeros adecuados de difenoxibifenilo que tienen propiedades fluidas a temperatura ambiente, son el 2,3'-difenoxibifenilo,

20.

3,3'-difenoxibifenilo, 3,4'-difenoxibifenilo, y 3,4-difenoxibifenilo, a cuya clase restringida de difenoxibifenilos se hará referencia por "difenoxibifenilos fluidos". Todos los otros isómeros posibles de difenoxibifenilos son sólidos cristalinos

- 5 -
304199



5. a temperatura ambiente, que tienen puntos de fusión que oscilan entre 65,56 y 155°C aproximadamente, es decir los difenoxibifenilos sólidos cristalinos tienen un punto de fusión del orden de 37,78°C aproximadamente, por lo menos, por encima del correspondiente a la específica clase de difenoxibifenilos líquidos. Los puntos de fusión de los difenoxibifenilos que no son líquidos a temperaturas ambientes normales se indican seguidamente:

Isómero	Punto de fusión
4,4'-difenoxibifenilo	155 °C
2,2'-difenoxibifenilo	100,55°C
2,4'-difenoxibifenilo	65,56°C
2,3 -difenoxibifenilo	91,66°C
2,4 -difenoxibifenilo	67,78°C
2,5 -difenoxibifenilo	94,45°C
2,6 -difenoxibifenilo	81,66°C
3,5 -difenoxibifenilo	92,22°C

10. Aunque la citada clase de difenoxibifenilos líquidos son de por si particularmente útiles como líquidos funcionales térmica estables, se comprenderá la posibilidad de emplear mezclas de los mencionados compuestos isómeros incluyendo mezclas de tales difenoxibifenilos líquidos con otros compuestos difenoxibifenilos isómeros. Tales mezclas deberán contener preferiblemente un 50% en peso por lo menos de los difenoxibifenilos líquidos. Adicionalmente, los difenoxibifenilos líquidos pueden formularse con otros compuestos poli(fenileno-éteres) relacionados, en los que los mencionados difenoxibifenilos comprenden

15.

20.

304199⁶



- por lo menos un 50%, preferiblemente hasta un 65% aproximadamente, y mas preferiblemente todavia hasta un 80% en peso aproximadamente de tal composición. Para asegurar unas buenas propiedades flúidas de las composiciones mezcladas, los compuestos poli(fenileno-etéreos) deberán tener preferiblemente por lo menos un 50% aproximadamente de sus enlaces en la configuración meta. Preferiblemente, las composiciones, flúidas funcionales presentes están sustancialmente exentas de todo sustitutivo de los compuestos individuales que comprenden la mezcla particular, es decir los compuestos individuales están constituidos por una combinación exclusivamente de enlaces fenilos, fenilenos y oxas, cada compuesto contiene por lo menos un enlace etéreo, por lo menos un radical fenileno y por lo menos 2 radicales fenilos, no mas de dos anillos bencenoides están directamente enlazados entre sí, por ejemplo el radical bifenililo o bifenileno, y contienen un total de 3 a 10 aproximadamente y preferiblemente de 4 a 7 aproximadamente, anillos bencenoiles en cada compuesto individual de la mencionada clase de mezclas. Aunque son preferidos los compuestos sin sustituir, pueden sustituirse radicales alquilos terciarios de bajo peso molecular, tales como el radical butílico terciario, o radicales alfa-cumilos, en los compuestos individuales, pero preferiblemente no deberán sustituirse mas de 2 de tales radicales en cualquier compuesto individual, y preferiblemente tales sutitutivos estarán en los radicales terminales de los citados compuestos y sus-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



tituidos en la posición meta.

- Compuestos poli(fenileno-etéreos) ilustrativos son los éteres dibifenililos tales como el éter di(m-fenilfenilo); éteres bifenilil-fenoxifenilos, tales como m-fenilfenilo m-fenoxifenilo- e isómeros y análogos de los mismos, tales como m-bis(m-fenilfenoxi)benceno, etc; y los éteres polifenilos tales como el bis(m-fenoxifenilo), m-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, bis[m-(m-fenoxifenoxi)fenilo], m-bis[m-(m-fenoxifenoxi)fenoxi]benceno, m-(m-fenoxifenoxi)fenilo p-fenoxifenilo, p-bis(m-fenoxifenoxi)benceno, bis[m-p-(m-fenoxifenoxi)fenilo], m-bis[m-(p-fenoxifenoxi)fenoxi]benceno, m-bis[m-(m-terc.-butilfenoxi)fenoxi]benceno, bis[m-(m-alfa-cumilfenoxi)fenil] y similares.
- Los citados difenoxibifenilos flúidos y mezclas de ellos, junto con compuestos poli(fenileno-etéreos), han resultado ser unas composiciones flúidas funcionales excepcionalmente buenas, dotadas de la combinación de estabilidad térmica, estabilidad a la oxidación, estabilidad hidrolítica, estabilidad a la radiación, puntos de vertido inferiores a la temperatura atmosférica normal, baja presión de vapor a elevadas temperaturas, una amplia gama de fluidez, buenas propiedades de viscosidad, buena lubricidad, una prolongada vida útil a elevadas temperaturas, siendo además sustancialmente libres de acción corrosiva. Las composiciones difenoxibifenílicas flúidas mezcladas son particularmente útiles como económicos flúidos de transferencia térmica a elevadas temperaturas. Tales composiciones son también útiles como aceites para bombas de difusión con



304199

- elevado vacío, lubricantes y flúidos de transferencia térmica en motores de reacción, incluyendo unidades productoras de fuerza a reacción estacionarias, otros tipos de motores, y proyectiles dirigidos; flúidos de transferencia térmica y dieléctricos para aparatos electrónicos y otro equipo eléctrico, tal como transformadores de alto voltaje, etc.; flúidos hidráulicos para aviones supersónicos y proyectiles dirigidos; refrigerantes-moderadores para reactores nucleares, etc.,

- Además, especialmente cuando las composiciones flúidas funcionales no se exponen a extremadas condiciones de elevada temperatura y radiación, los diversos difenoxibifenilos y composiciones de los mismos con compuestos poli(fenileno-etéreos), pueden contener sustitutivos hidrocarbilos en los mismos, tales como grupos alquilos, cicloalquilos, aralquilos, ari-
los y alcarilos sin sustituir, pero los ^{preferidos} miembros/de
tales sustitutivos hidrocarbilos son aquellos en los que el átomo de carbono que enlaza a dicho sustitutivo con el anillo bencenoide está libre de átomos de hidrógeno, por ejemplo el grupo butílico terciario y el grupo alfa-cumilo anteriormente expuestos. Preferiblemente, tales grupos sustitutivos hidrocarbilos sin sustituir no deberán contener mas de 12 átomos de carbono en cada grupo y mas preferiblemente aún no de
berán contener mas de 9 átomos de carbono en cada grupo, y el total de átomos de carbono en la suma de los sustitutivos de los grupos hidrocarbilos en cualquier compuesto no deberán exceder preferiblemente



- de 25 y mas preferiblemente aún no deberá exceder de 18. Además, los grupos hidrocarbilos sustituidos en los anillos bencenoides terminales de los difenoxibifenilos, o los compuestos poli(fenileno-etéreos), están en la posición meta respecto al enlace de tal mitad de anillos bencenoides del compuesto, y cualesquiera substitutivos del anillo aromático en los grupos alcarilo y aralquilo se encuentran también preferiblemente en la posición meta respecto al enlace que une a tal grupo con el anillo bencenoide de los citados compuestos. Ejemplos ilustrativos de tales grupos hidrocarbilos adecuados sin substituir, son el metilo, etilo, isopropilo, butílico terciario, isopropilo, amilo terciario, neopentilo, 2-etilexilo, ciclopropilo, cicloexilo, 1-metilcicloexilo, bicicloexililo, beta-decahidronaftilo, bencilo, fenetilo, alfa-mesitilo, alfa-cubilo, benzoihidrilo, fenilo, tolilo, xililo y similares.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los difenoxibifenilos flúidos individuales pueden prepararse mediante la reacción de condensación de la correspondiente composición bifenila dihalogenada, tal como 2,3'-, 3,3'-, 3,4'- ó 3,4-diclorobifenilos, con 2 equivalentes molares por lo menos de fenol e hidróxido potásico, es decir 2 equivalentes molares por lo menos de un fenato metálico alcalino, en un orden de temperaturas de 71,11°C a 137,77°C aproximadamente, pero preferiblemente se efectúa entre 79,45 y 110°C aproximadamente, y mas preferiblemente todavía entre 82,22 y 98,89°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo de una a 16 aproximadamente o más. Di-
- 20.
- 25.
- 30.



- 10 -
304100

- chas reacciones de condensación se llevan a cabo en presencia de un catalizador de cobre que puede ser cobre metálico pulverizado, hidróxidos de cobre, una sal de cobre tal como cloruro cuproso, cloruro cúprico, etc., o mezclas de ellos. Aunque la cantidad exacta del catalizador de cobre no es crítica, han resultado ser satisfactorias unas cantidades del orden del 1 al 6% molar aproximadamente de cobre, basado en la equivalencia molar total de los grupos halógenos del bifenilo dihalogenado. Sin embargo, se comprenderá que pueden emplearse si se desea cantidades menores y mayores de catalizadores.

- Después de que el bifenilo dihalogenado ha sido reaccionado con el fenato potásico a las temperaturas indicadas durante una a varias horas, se enfría la mezcla de reacción y se vierte en una solución acuosa caústica diluida y se extracta con una serie de porciones de disolvente inerte, tal como benceno, tolueno, xileno, tetracloruro de carbono, etc., con lo cual la fase acuosa separa a la sal haluro potásico del sistema. Luego se lava preferiblemente la fase orgánica combinada con varias porciones de soluciones diluidas de hidróxido potásico, seguido de varios lavados con agua solamente y luego se seca la fase orgánica sobre un desecador tal como sulfato magnésico anhidro, se filtra y se separa el disolvente orgánico por destilación, en virtud de lo cual el compuesto difenoxibifenilo queda retenido en el recipiente de destilación. Luego se destila el producto de la reacción a través de una columna Vigreux para obtener un



compuesto difenoxibifenilo flúido, por sí mismo.

- Se comprenderá que las composiciones difenoxi-
bifenilas de la presente invención pueden tratarse
con carbón vegetal activo, tierra de atapulgita y/o
5. alúmina, preferiblemente filtrando la mezcla de reac-
ción caliente, o una solución de la misma, a través de
una columna de tal material, con lo cual se separan o
reducen sustancialmente varios cuerpos cromáticos. Se
comprenderá también que tal tratamiento puede llevar-
10. se a cabo igualmente mezclando cualquiera de los cita-
dos materiales con las composiciones difenoxibifenilas,
preferiblemente a una temperatura de 50 a 100°C aproxi-
madamente y manteniendo el carbón vegetal, tierra de
atapulgita y/o alúmina en un estado suspendido median-
15. te suave agitación y filtrando subsiguientemente la
mezcla de reacción mientras está todavía caliente.
Las composiciones difenoxibifenilas pueden absorberse
también en un disolvente orgánico tal como benceno y
tratarse la solución orgánica con los citados materia-
20. les, filtrándose y separándose el disolvente orgánico
por destilación bajo reducida presión.

- El uso de isómeros individuales de los materia-
les iniciales bifenilos dihalogenados puede resultar
algo costoso y en general las composiciones finales
25. son preferiblemente mezclas en lugar de compuestos
individuales de por sí. En consecuencia, se pueden
emplear composiciones bifenilas cloradas que contengan
aproximadamente un 32% de cloro, correspondiendo
a una composición media que contenga dos átomos de
30. cloro por molécula de bifenilo, es decir esta compo-

304199



- sición es una mezcla de diclorobifenilos. Tales mezclas de diclorobifenilos proporcionan un reactivo económico y un excelente material inicial para la preparación de composiciones difenoxibifenilas fluidas mezcladas. Como se sabe por el arte anterior, se pueden preparar tales composiciones diclorobifenilas mezcladas mediante la cloración de bifenilo en presencia de un catalizador de hierro, tal como un catalizador de cloruro férrico, a temperaturas de reacción comprendidas preferiblemente entre 40 y 150 °C aproximadamente, y mas preferiblemente aún entre 100 y 140°C aproximadamente, hasta que el producto bifenilo clorado contenga hasta un 32% aproximadamente de cloro.
- 5.
- 10.
15. Luego se isomerizan preferiblemente los diclorobifenilos mezclados en presencia de cloruro aluminico anhidro y cloruro de hidrógeno anhidro a temperaturas de 50 a 250°C aproximadamente y preferiblemente de 100 a 200°C y mas preferiblemente todavía de 150 a 200°C aproximadamente, durante un tiempo de 15 minutos a 10 horas aproximadamente o más, y preferiblemente de una a 5 horas aproximadamente. La cantidad de catalizador de isomerización de cloruro aluminico anhidro empleado en la reacción
- 20.
25. de isomerización puede variar entre el 0,1 y el 10% ó mas, y preferiblemente del 0,5 al 2% aproximadamente, basado en la composición halobifenilo. La cantidad de cloruro de hidrógeno anhidro que puede emplearse con el cloruro aluminico anhidro puede variar desde la suficiente para saturar aproximadamente
- 30.

304199



- la mezcla de reacción a la temperatura de reacción en un sistema cerrado, o bien puede pasarse el cloruro de hidrógeno a través de la mezcla de reacción constantemente durante el curso de la reacción de
5. isomerización. Se comprenderá también que la mezcla de reacción puede tratarse con cloruro de hidrógeno a temperatura ambiente antes de calentarse o añadirse después del calentamiento de dicha mezcla de reacción a una temperatura superior.
10. Además, se comprenderá la posibilidad de emplear en la presente invención otros catalizadores de isomerización aparte del cloruro de aluminio. Tales catalizadores adicionales son el bromuro aluminico y el tricloruro gálico. Además, pueden emplearse
15. mezclas de los catalizadores de isomerización anteriormente indicados. La cantidad del catalizador de isomerización empleado puede variar como anteriormente se indica para el cloruro de aluminio.
- Se comprenderá también la posibilidad de emplear
20. sustitutivos halogenados aparte del cloro en las composiciones dihalobifenilas, es decir el sustitutivo halogenado del compuesto bifenilo puede consistir en varios miembros del grupo de átomos halogenados que tengan un número atómico de hasta
25. 53, por ejemplo cloro, bromo y yodo. Los compuestos diclorobifenilos y mezclas de los mismos son los reactivos preferidos en la presente invención y se emplearán en adelante para ilustrar de modo mas completo el procedimiento de la presente invención.
30. Se añade a un recipiente de reacción sufi-



303199

- ciente fenato potásico seco para reaccionar con los átomos de halógeno de la mezcla de isomerización de dihalobifenilo, junto con una cantidad efectiva del catalizador de cobre, por ejemplo cloruro cúprico,
5. y se eleva la temperatura entre 225 y 245°C. Luego se añade la composición dihalobifenila isomerizada cruda a la mezcla de reacción seca a un ritmo tal que se mantenga la temperatura por debajo de unos 250°C., después de que se ha añadido toda la composición di-
10. halobifenila al recipiente de reacción. Se continúa la reacción a temperaturas de reflujo de 200 a 240°C aproximadamente, durante varias horas, por ejemplo de dos a 10 ó mas.

- La composición difenoxibifenila mezclada puede
15. tratarse luego de una de varias maneras posibles. La mezcla de reacción puede enfriarse, absorberse en un disolvente orgánico inerte y lavarse con agua para separar cualquier fenato potásico residual y la sal haluro potásico formada durante la reacción. Luego se se-
20. para la fase orgánica de la fase acuosa y se seca. Seguidamente se separa por destilación el disolvente inerte empleado, por ejemplo tolueno. Se ha observado que incluso la presencia de un 2% aproximadamente del 4,4'-isómero causará la precipitación de una composición
25. mezclada de los difenoxibifenilos a temperaturas ambientes. Se observó también que esta deficiencia podía vencerse fácilmente mediante la sustancial separación del 4,4'-isómero mediante tratamiento de la composición difenoxibifenila con un disolvente alcano, por ejemplo
30. exano, eptano, nonano y mezclas comerciales de alcanos.



- El disolvente alcano y la mezcla de reacción se calientan conjuntamente entre 40 y 60°C preferiblemente, se agitan y se enfrían luego, en virtud de lo cual precipita el 4,4'-isómero de dicha mezcla y se separa por filtración. Luego se separa el disolvente de la mezcla de reacción, que puede emplearse como tal como fluido funcional o bien puede fraccionarse mas para proporcionar cualquier corte particularmente deseado. La recuperada fracción 4,4'-diclorobifenílica puede isomerizarse separadamente para proporcionar una mezcla que contenga los componentes principales 3,3'-difenoxibifenilo (aproximadamente un 41%) y 3,4'-difenoxibifenilo (aproximadamente un 45%).
- 5.
- 10.

- Como variante, la mezcla de reacción difenoxibifenílica puede enfriarse y acidificarse a un pH ácido con cloruro de hidrógeno anhidro, con lo cual cualquier fenoxido potásico restante se convierte en fenol y cloruro potásico. La mezcla de reacción puede calentarse luego a unos 200°C bajo reducida presión y el fenol y otros materiales de baja ebullición se separan fácilmente de aquella y pueden recircularse en la subsiguiente preparación del fenato potásico para el siguiente lote. La restante fracción de la mezcla de reacción se trata luego con un disolvente alcano como anteriormente se indica y se enfría la suspensión a temperatura ambiente, se filtra, en virtud de lo cual se separan el haluro potásico y soluble, por ejemplo el cloruro potásico, y el isómero 4,4'-difenoxibifenilo sólido, de la mezcla de reacción. La masa del filtro puede extractarse con tolueno caliente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



para recuperar el compuesto 4,4'-difenoxibifenilo para su ulterior tratamiento y recirculación como anteriormente se indica.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención.

5.

EJEMPLO 1

Se cargó un matraz de un litro y de 4 cuellos, provisto de dispositivo agitador, termómetro, embudo de adición y trampa Dean-Stark, con 250 gramos de fenol (2,66 moles), 56 gramos de hidróxido potásico (un mol) y 50 ml de tolueno. El sustancial exceso de fenol empleado en este ejemplo tenía la finalidad de evitar que el fenato potásico formase una pasta a temperaturas de alrededor de 125°C. El agua liberada durante la formación del fenato potásico fué destilada a una temperatura de recipiente de 125 a 135°C. Después de la separación del agua, se calentó la mezcla de reacción a 170°C para separar el tolueno. Seguidamente se introdujeron 5 gramos de catalizador de cloruro cúprico (0,04 mol) en el recipiente de reacción, seguido de la adición a gotas de 29 gramos de 3,3'-diclorobifenilo (0,13 mol) durante un periodo de 20 a 30 minutos. Después de la adición final del 3,3'-diclorobifenilo, se reflujo la mezcla de reacción durante 12 horas entre 195 y 200°C con agitación. Se dejó enfriar la mezcla de reacción a unos 75°C y se absorbió con benceno, se lavó con una solución acuosa de hidróxido potásico, se separaron las fases orgánicas y acuosa y se filtró. Luego se lavó adicionalmente la fase orgánica con hidróxido potásico en solución, seguido de

10.

15.

20.

25.

30.



304199

- agua, separándose las fases acuosas y secándose la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro. Luego se destiló el benceno de la mezcla de reacción bajo reducida presión y se fraccionó el residuo a través de una columna Vigreux de 18 pulgadas. Solo se obtuvieron cantidades ínfimas de materiales al nivel de 95 a 190°C a 0,35 mm de mercurio, y el subproducto 3,3'-difenoxibifenilo se recuperó en una producción del 87% al nivel de 190°C a 0,35 mm de mercurio. La fracción producto fué redestilada y se recuperó la fracción que tenía un nivel de p.e. de 211 a 214°C a 0,35 mm de mercurio. El producto fué identificado como 3,3'-difenoxibifenilo.

15. Análisis calculado para $C_{24}H_{18}O_2$: C, 85,18; H, 5,36.

Observado: C, 84,97; 84,99; H, 5,38; 5,29.

20. El compuesto 3,3'-difenoxibifenilo resultó tener un índice de refracción a 25°C de 1,6428, un punto de ebullición de 456,67°C aproximadamente y un punto de descomposición térmica de 447,78 aproximadamente.

EJEMPLO 2

25. Se colocó un recipiente de reacción de vidrio en un baño de hielo y se introdujeron en el mismo 252 ml de ácido clorhídrico concentrado junto con 252 ml de agua, enfriándose seguidamente, después de lo cual se añadieron 185 gramos de éter 3-aminodifenílico (un mol). Se añadió a gotas una solución de 64,2 gramos de nitrito sódico (0,93 mol) disueltos en 225 ml de agua, controlándose la temperatura por debajo de

30.

304199



SEP 1979

- 10°C de manera que el compuesto diazónico formado no se descompusiese y se evitase la pérdida de ácido nítrico. Después de un ensayo positivo con yoduro de fécula que mostró un ligero exceso de ácido nitroso presente, se añadió a gotas una solución de 166 gramos de yoduro potásico (un mol) disueltos en 175 ml de agua a la mezcla de reacción, manteniendo la temperatura por debajo de 10°C. Durante la adición de la solución de yoduro potásico, hubo un continuo desprendimiento de nitrógeno; después de completar la adición de la solución de yoduro potásico, se calentó gradualmente la mezcla de reacción a unos 50°C para desprender todo el nitrógeno y asegurar una completa reacción. Luego se absorbió la mezcla de reacción en exano, y se lavó la fase orgánica con una solución de hidróxido potásico, seguido de una solución de ácido clorhídrico diluido y se secó la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro. Se separó luego el exano de la mezcla de reacción bajo reducida presión y se destiló la mezcla de reacción bajo vacío. Se recuperó el producto crudo que hervía al nivel de 110 a 120°C a 0,1 mm de mercurio y se redestiló a un nivel de ebullición de 141 a 146°C entre 0,9 y 1,0 mm de mercurio. El éter 3-yododifenílico fué recuperado en una cantidad de 155 gramos.
5. El éter 3-yododifenílico del párrafo anterior fué combinado con el producto de una reacción similar y se introdujeron 250 gramos del mismo (0,84 mol) junto con 200 gramos de o-cloroyodobenceno (0,84 mol) y 450 gramos de cobre-bronce (7,1 moles) en el recipiente de reacción gradualmente en cantidades de unos 50
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1199

gramos a intervalos de 15 minutos aproximadamente, es decir se añadió durante un período de unas 2 horas y se refluieron los reactivos durante 4 horas a unos 210°C. Luego se absorbió la mezcla de reacción en benceno, se filtró el cobre-bronce, se secó el filtrado sobre sulfato magnésico anhidro, se separó el benceno bajo vacío, y se destiló fraccionalmente la mezcla de reacción residual bajo reducida presión. Se recuperó el producto crudo que tenía un nivel de ebullición de 160 a 200°C a 1,0 mm de mercurio y se redestiló a través de una columna Todd para obtener el 2'-cloro-3-fenoxibifenilo, de un nivel de ebullición de 180 a 186°C a 0,7 mm de mercurio.

Se formó fenato potásico de igual manera y con las mismas cantidades de reactivos indicadas en el ejemplo 1. Después de la separación del agua se calentó la mezcla de reacción a 180°C para evacuar el tolueno. Luego se añadieron 5 gramos de cloruro cúprico al recipiente de reacción, seguido de la adición de 43,3 gramos de 2'-clor-3-fenoxibifenilo (0,16 mol) en un intervalo de tiempo de 15 minutos aproximadamente, se mantenía la mezcla de reacción a unos 180°C. Seguidamente, se dejó refluir la mezcla de reacción durante unas 16 horas a 190°C aproximadamente, mientras se agitaba la mezcla. Se enfrió parcialmente la mezcla de reacción pero mientras estaba todavía caliente fué absorbida en benceno y se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidróxido potásico, se filtró y se separó la fase acuosa. La fase orgánica fué lavada adicionalmente con una solución acuosa de hidróxido sódico y secada



304199 fue

- sobre sulfato magnésico anhidro. El benceno/separado de la mezcla de reacción bajo reducida presión y se destiló fraccionalmente dicha mezcla de reacción. Se observó que el producto crudo tenía un nivel de ebullición de 179 a 199°C a 0,25 mm de mercurio. La citada fracción cruda fue redestilada a través de una columna Todd y se observó que el 2,3'-difenoxibifenilo tenía un nivel de ebullición de 220 a 222°C a 0,65 mm de mercurio.
- 5.
10. Calculado para $C_{24}H_{18}O_2$: C, 85,18; H, 5,36
 Observado: C, 85,20; 85,22; H, 5,36; 5,35.
 Se observó que el compuesto 2,3'-difenoxibifenilo tenía un índice de refracción de 1,6385 a 25°C, un punto de ebullición de 440°C aproximadamente y un punto de descomposición térmica de unos 438,89°C.
- 15.
- EJEMPLO 3
- Se preparó el reactivo éter 4-yododifenilo en forma similar a la preparación del éter 3-yododifenilo indicada en el ejemplo 2. Se colocó un recipiente de reacción de vidrio de 3 litros en un baño de hielo y se introdujeron 165 ml de ácido clorhídrico concentrado junto con 165 ml de agua, enfriándose seguidamente, tras lo cual se añadieron 120 gramos de éter 4-aminodifenilo (0,648 mol). Se añadió a gotas al recipiente de reacción una solución de 48 gramos de nitrato sódico (0,58 mol) disueltos en 225 ml de agua, controlando la temperatura por debajo de 10°C aproximadamente. Se preparó una solución de 108 gramos de yoduro potásico (0,65 mol) disueltos en 120 ml de agua y después de un ensayo positivo con yoduro de fécula
- 20.
- 25.
- 30.



304199

- se introdujo a gotas la solución de yoduro potásico en el recipiente de reacción a una temperatura inferior a 10°C. Cuando se hubo añadido aproximadamente la mitad de la solución de yoduro potásico, la mezcla de reacción resultó algo difícil de manejar y se le agregó exano para ayudar a mezclar los reactivos y solubilizar parcialmente el éter 4-yododifenílico. Luego se introdujo el resto de la solución de yoduro potásico y se dejó agitar durante toda la noche la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Luego se calentó gradualmente la mezcla de reacción a unos 50°C para desprender todo el nitrógeno y asegurar una completa reacción. Seguidamente se agregó exano adicional a la mezcla de reacción. Se lavó luego la solución en exano con solución de hidróxido potásico 3 normal, seguido de ácido clorhídrico 3 normal, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se separó el exano bajo reducida presión y se destiló la restante mezcla de reacción bajo vacío. El producto crudo que hervía al nivel de 140 a 148°C, a 1,5 mm de mercurio fue recuperado y redestilado y se recuperó el corte que tenía un nivel de ebullición de 116 a 120°C a 0,35 mm de mercurio, proporcionando 103 gramos de éter 4-yododifenílico.
5. El éter 4-yododifenílico del anterior párrafo fue combinado con un producto de una reacción similar y se introdujeron en el recipiente de reacción 280 gramos del mismo (0,94 mol) junto con 238 gramos de m-cloroyodobenceno (un mol) y 500 gramos de cobre-bronce (7,9 moles) en forma similar a la del ejemplo 2.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304199



1964

- Se refluyeron los reactivos durante 4 horas a unos 210°C, se dejaron enfriar y se absorbió la mezcla de reacción caliente en un exceso de benceno, se filtró a través de Hy Flo Super Cel, se secó el filtrado sobre sulfato magnésico anhidro y se separó el benceno
5. bajo reducida presión. Durante la concentración de los extractos bencénicos, se recogieron 40 gramos de 4,4'-difenosibifenilo crudo por filtración de la mezcla de reacción concentrada. La mezcla de reacción
10. residual fué fraccionalmente destilada bajo reducida presión y se recuperaron 97 gramos de 3-cloro-4'-fenoxibifenilo crudo a un nivel de ebullición de 135 a 180°C a 0,15 mm de mercurio y se redestiló a través
15. de una columna Todd para obtener el producto 3-cloro-4'-fenoxibifenilo a un nivel de ebullición de 135 a 199°C a 0,5 mm de mercurio.
- Seguidamente se añadió el intermedio 3-cloro-4'-fenoxibifenilo a gotas durante un periodo de 15 minutos a una mezcla de fenato potásico con 5 gramos
20. de catalizador de cloruro cúprico a 180°C en forma similar a la del ejemplo 1. Luego se calentó la mezcla de reacción a 190°C con agitación durante 16 horas, se enfrió, se absorbió la mezcla de reacción caliente con benceno y se lavó con una solución de hidróxido potásico y, después de filtrarse, se separó
25. la fase orgánica y se lavó varias veces con una solución diluida de hidróxido sódico, seguido de agua, secándose la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro. El benceno fué separado de la mezcla de reacción
30. bajo vacío y el residuo fué fraccionalmente des-



- tilado. Se observó que el 3,4'-difenoxibifenilo crudo tenía un nivel de punto de ebullición de 195 a 230°C a 0,35 mm de mercurio. El citado producto crudo fué fraccionalmente destilado luego y el principal corte resultó tener un nivel de punto de ebullición de 220 a 224°C a 0,25 mm de mercurio. El producto oleoso fué identificado como 3,4'-difenoxibifenilo, resultando tener un índice de refracción a 25°C de 1,6480, un punto de ebullición de 467,78°C y un punto de descomposición térmica de 447,78°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4

- Se introdujo en un matraz de reacción una mezcla de 280 ml de ácido clorhídrico concentrado en 280 ml de agua destilada, cuya mezcla se enfrió a la temperatura de un baño de hielo. Luego se introdujeron 162 gramos de 3,4-dicloroanilina (un mol) en el matraz de reacción. Seguidamente se añadió lentamente una solución de 69 gramos de nitrito sódico disueltos en 250 ml de agua, durante cuyo tiempo la temperatura de la mezcla se mantuvo por debajo de 5°C aproximadamente. Después de la adición de la solución de nitrito sódico se agitó la mezcla durante media hora, se filtró a través de lana de vidrio y se añadió la solución de sal diazónica enfriada a un litro de benceno previamente enfriado. Luego se enfrió una solución de 325 gramos de trihidrato de acetato sódico disueltos en 800 ml de agua y se introdujo en el matraz de reacción. Seguidamente se separó el baño de hielo y se agitó la mezcla a temperatura ambiente. Luego se elevó gradualmente la
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



temperatura de la mezcla entre 60 y 70°C aproximadamente, manteniéndose a tal temperatura durante unas 2 horas para asegurar una completa reacción. Se separó luego de ella la fase acuosa y se lavó la fase orgánica varias veces con agua, secándose sobre sulfato magnésico anhidro y filtrándose. El filtrado fué fraccionalmente destilado, se separó el exceso de benceno y se obtuvieron 125 gramos de producto crudo, cuyo producto tenía un nivel de ebullición de 127 a 130°C entre 0,4 y 0,5 mm de mercurio. El producto crudo fué redestilado y se recuperaron 111,7 gramos de 3,4-diclorobifenilo, con un nivel de ebullición de 111 a 114°C a 0,3 mm de mercurio.

Se preparó fenato potásico de igual manera y empleando las mismas cantidades de reactivos expuestas en el Ejemplo 1. Después de la separación del agua, se calentó la mezcla de reacción a 180°C para separar el tolueno. Luego se calentó la mezcla de reacción a 190°C y se le añadieron 5 gramos de catalizador de cloruro cúprico. Luego se introdujeron 33 gramos de 3,4-diclorobifenilo (0,147 mol) lentamente en la mezcla de reacción durante un periodo de media hora. Luego se calentó la mezcla de reacción durante 12 horas a 195°C, se enfrió y se absorbió la mezcla de reacción caliente con benceno, se lavó con una solución acuosa de hidróxido potásico, se filtró y se separaron las fases orgánicas y acuosa. La fase orgánica fué lavada con solución adicional de hidróxido potásico y secada sobre sulfato magnésico anhidro. Se filtró y se separó de ella el benceno bajo reduci-



31/1/54

- da presión. Luego se destiló la mezcla de reacción y se recuperó el producto crudo, que tenía un nivel de ebullición de 192 a 210°C a 0,4 mm de mercurio. El producto crudo fué redestilado y se recuperó el
5. 3,4-difenoxibifenilo, que tenía un nivel de ebullición de 205 a 210°C a 0,35 mm de mercurio. El producto 3,4-difenoxibifenilo se observó que tenía un índice de refracción de 1,6478 a 25°C, un punto de ebullición de 444,44°C y un punto de descomposición térmica de 431,66°C.
- 10.

EJEMPLO 5

- Se introdujo en el recipiente de reacción una carga de 163 gramos de una composición diclorobifenílica mezclada, preparada mediante la cloración de bifenilo en presencia de un catalizador de hierro para proporcionar una composición que contenía un 32% aproximadamente de cloro, y se calentó el material a 150°C saturándose además con cloruro de hidrógeno seco. Luego se añadieron 8,6 gramos de tricloruro aluminico anhidro (5% en peso) durante un periodo de 10 minutos, en cuyo tiempo la temperatura de la mezcla de reacción ascendió a 160°C. Se barrió cloruro de hidrógeno seco a través de la mezcla de reacción caliente durante un tiempo adicional de media hora aproximadamente y luego se terminó tal flujo de cloruro de hidrógeno y se calentó la mezcla de reacción durante un periodo adicional de hora y media aproximadamente, a una temperatura comprendida entre 160 y 170°C, dejándose enfriar luego. Se absorbió la mezcla de reacción en tetracloruro de carbono, se filtró a través de un filtro re-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

-26-
304189 19 SEP 1964



- vestido de tierra de diatomeas y se prensó la masa del filtro hasta secarse después de un adicional lavado con tetracloruro de carbono. El filtrado se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato
5. sódico, se separó la fase orgánica, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró y se separó el tetracloruro de carbono bajo vacío. La mezcla de reacción residual fué luego fraccionada y la fracción que tenía el nivel de ebullición de 80 a 118°C a 0,07 mm
10. de mercurio consistía principalmente en 3,3'-, 3,4'- y 4,4'-diclorobifenilos. Esta fracción pesaba 142 gramos (87% de recuperación).

- Se preparó fenato potásico en forma igual y con la misma cantidad de reactivos que se exponen en
15. el ejemplo 1. Después de que se hubo destilado el agua, se calentó la mezcla de reacción a 170°C para separar los vestigios finales de tolueno. Se añadió cloruro cúprico en una cantidad de 5 gramos como catalizador y se agregaron 40 gramos del diclorobifenilo mezclado (0,18 mol), preparado como se muestra en el párrafo anterior, a la mezcla de reacción caliente durante un periodo de 30 minutos. Luego se mantuvo la mezcla de reacción a unos 190°C con agitación durante un periodo de 10 horas, se enfrió y,
20. mientras estaba todavía caliente, se absorbió en un exceso de benceno y una solución acuosa de hidróxido potásico, se filtró a través de Hy Flo Super Cel, se separó la fase orgánica, se lavó con hidróxido potásico diluido, se secó la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro y se separó el benceno bajo re-
- 25.
- 30.



324199

ducida presión. El producto crudo que hervía al nivel de 175 a 220°C a 0,10 mm de mercurio, fué refraccionado y el producto que hervía al nivel de 180 a 218°C a 0,10 mm de mercurio fué recuperado.

5. El producto era una suspensión fluida que al reposar pasó a ser una composición no fluida debido a la precipitación del producto 4,4'-diclorobifenilo.

- En forma similar al procedimiento expuesto en el primer párrafo de este ejemplo, se introdujeron en un recipiente de reacción 170 gramos del citado diclorobifenilo, se calentaron a 150°C y se saturaron con cloruro de hidrógeno seco. Luego se le agregaron 3,4 gramos de cloruro de aluminio anhidro (2% en peso) durante un periodo de 5 minutos
10. y se burbujeó cloruro de hidrógeno seco a través de la mezcla durante 30 minutos adicionales. Se observó que la temperatura era de 160°C aproximadamente. La reacción fué calentada durante hora y media adicionales y la temperatura final fué de 170°C. Se
15. trató la mezcla de reacción en forma similar a la expuesta en el primer párrafo de este ejemplo y se recuperó la fracción que destilaba al nivel de ebullición de 90 a 115°C a 0,07 mm de mercurio (155,7 gramos, es decir una recuperación del 91,5%). Esta
20. mezcla isomerizada de diclorobifenilos, consistente principalmente en los 3,3'-, 3,4'- y 4,4'-isómeros, puede convertirse en una composición difenoxibifenílicas mezclada en forma similar a la expuesta en el segundo párrafo de este ejemplo.

30.

EJEMPLO 6

304199



1954

- Se destiló fraccionalmente un producto bifenílico clorado que contenía aproximadamente un 32% de cloro, es decir siendo la composición media de la mezcla la de los diclorobifenilos, preparado por cloración de bifenilo en presencia de un catalizador de hierro, como brevemente se describe antes, y el corte que tenía un punto de ebullición de 90 a 120°C aproximadamente, a 0,3 mm de mercurio, fué recuperado. Este fraccionamiento reduce las cantidades menores de monoclorobifenilos y triclorobifenilos que puedan hallarse presentes en el producto.
- 5.
- 10.

- Se preparó fenato potásico en un aparato similar al descrito en el ejemplo 1, mediante la reacción de 400 gramos de fenol (4,15 moles), 79 gramos de hidróxido potásico (1,4 moles) y 50 ml de tolueno. Después de que se hubo destilado todo el agua, se calentó la mezcla de reacción a unos 170°C, se añadieron 5 gramos de catalizador de cloruro cúprico y luego se agregaron 90 gramos del corte de diclorobifenilo (0,4 mol) del párrafo precedente, a gotas y durante un periodo de unos 30 minutos. Se refluyó la mezcla de reacción durante 5 horas a 190°C., se enfrió y se trató la mezcla de reacción caliente con hidróxido potásico 3 normal y benceno, se filtró, se separó la fase orgánica y se lavó con hidróxido potásico adicional, se secó la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro y se separó el benceno bajo reducida presión. La mezcla de reacción fué fraccionalmente destilada y se recuperó el corte de un nivel de ebullición de 180 a 235°C a 0,15 mm de mercurio, redestilándose para
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



obtener 71,9 gramos de producto que tenía un nivel de ebullición de 180 a 230°C a 0,15 mm de mercurio, resultando tener la mezcla de difenoxibifenilos un punto de descomposición térmica de 430,55°C.

5. Se transfirió a un pequeño matraz una muestra de 27 gramos de la mezcla anterior, se calentó y se trató con un volumen igual de exano con buena agitación. Precipitó de la mezcla un sólido cristalino blanco, se recogió por filtración, se secó y se identificó como 4,4'-difenoxibifenilo. El exano fué separado del filtrado bajo reducida presión y se observó que la mezcla viscosa líquida de difenoxibifenilos, sustancialmente libre de 4,4'-difenoxibifenilo permanecía libre de enturbiamientos y de formación de cristales.

15.

EJEMPLO 7

- Se fundió en un recipiente de reacción una muestra de 50 gramos de 4,4'-diclorobifenilo (0,224 mol) y se calentó a 180°C., añadiéndosele 4 gramos de cloruro aluminico anhidro y burbujeándose cloruro de hidrógeno (seco) a través de la mezcla. Esta fué calentada durante 2 horas a 180°C para isomerizar el 4,4'-diclorobifenilo en otros isómeros diclorobifenilos, esencialmente los 3,3'- y 3,4'-diclorobifenilos. Se dejó enfriar la mezcla oscura, se absorbió en tetracloruro de carbono, se filtró a través de Celite, se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se separó el tetracloruro de carbono bajo vacío y se destiló el residuo fraccionalmente. Se desechó una pequeña cantidad del producto primero que hervía has-

30.



ta 100°C a 0,35 mm de mercurio y se recuperaron 46,5 gramos del producto que hervía a un nivel de 100 a 108°C a 0,35 mm de mercurio. El producto isomerizado era un líquido claro que incluso al nuclearse con 4,4'-diclorobifenilo, no cristalizó' ninguna cantidad apreciable del citado isómero a temperatura ambiente.

5. La mencionada muestra de 46,5 gramos de diclorobifenilos mezclados (0,208 mol), que comprendía principalmente 3,3'-, 3,4'- y 4,4'-diclorobifenilos junto con pequeñas cantidades del 2,3-isómero y otros, se añadió durante un periodo de 30 minutos entre 190 y 200°C a una mezcla de fenato potásico preparada de igual manera y con las mismas cantidades de reactivos que se exponen en el ejemplo 1, junto con 5 gramos de catalizador de cloruro cúprico. La mezcla de reacción
10. fué refluida vigorosamente y calentada durante 12 horas entre 195 y 200°C. Luego se enfrió la mezcla de reacción y mientras estaba todavía caliente se trató con benceno e hidróxido potásico 3N, se filtró a través de Hy Flo Super Cel, se separó la fase orgánica y se lavó con hidróxido potásico, se secó sobre sulfato magnésico anhidro y se separó de benceno bajo reducida presión. Luego se fraccionó la mezcla de reacción y se recuperaron 52 gramos de producto que tenía
15. un nivel de ebullición de 190 a 218°C a 0,3 mm de mercurio. La fracción de la mezcla de reacción cruda fué redestilada y se recuperó el corte que hervía entre 205 y 214°C a 0,25 mm de mercurio. La mezcla de difenoxibifenilos resultó tener un punto de descomposición
20. térmica de 443,88°C.
- 25.
- 30.



Calculado para $C_{24}H_{18}O_2$: C, 85,18; H, 5,36.

Observado: C, 85,12; 85,17; H, 5,16; 5,33.

- Sin la separación del isómero 4,4'-difenoxibifenilo de la composición mezclada, se observó que dicha composición era una masa o sedimento sólido.
5. La citada composición difenoxibifenólica mezclada fué calentada luego sobre un baño de vapor de agua a unos $50^{\circ}C$ y se trató con agitación con un volumen igual de exano. Inicialmente se disolvió una composición
10. mezclada en el exano y luego se observó un precipitado cristalino sólido blanco del 4,4'-difenoxibifenilo, se enfrió la composición a temperatura ambiente y se separó el citado 4,4'-isómero por filtración. El exano fué separado del filtrado bajo vacío y el
15. residuo se redestiló, recuperándose la fracción que hervía a un nivel de 205 a $214^{\circ}C$ a 0,25 mm de mercurio. La mencionada composición difenoxibifenólica mezclada, sustancialmente libre del isómero 4,4'-difenoxibifenílico, se observó que quedaba en forma de
20. líquido claro al reposar a temperatura ambiente, es decir no se observó ninguna formación de precipitado por sedimento.

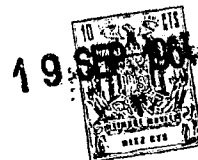
EJEMPLO 8

- Se calentó a $210^{\circ}C$ una muestra de 25 gramos
25. de 4,4'-difenoxibifenilo (0,074 mol) para asegurar la completa fusión del compuesto. El mencionado compuesto fué saturado con cloruro de hidrógeno seco y luego se añadieron 4 gramos de catalizador de cloruro aluminico anhidro (13,8% en peso) durante un periodo
30. de 10 minutos y se observó que la temperatura de reac



- ción ascendía a unos 240°C durante media hora aproximadamente. Se introdujo continuamente gas de cloruro de hidrógeno seco en la mezcla de reacción durante el tiempo total de reacción de 1,5 horas para mantener dicha mezcla de reacción saturada con cloruro de hidrógeno. La temperatura final de reacción al cabo del periodo de hora y media de reacción se observó que era de 210°C. La mezcla de reacción fué enfriada a 100°C, absorbida con tetracloruro de carbono y filtrada a través de Hy Flo Super Cel. El filtrado orgánico se lavó luego con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se filtró a través de Hy Flo Super Cel, se separó la capa orgánica secándose sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró y se separó el tetracloruro de carbono bajo reducida presión. Luego se destiló fraccionalmente la mezcla de reacción y se recuperó la composición de difenoxibifenilo isomerizado crudo, con un nivel de ebullición de 165 a 220°C a 0,2 mm de mercurio. Se observó que este producto crudo precipitaba o se solidificaba a temperatura ambiente. El citado producto crudo fué calentado en un horno hasta que se tornó claro y homogéneo, tratándose luego con un volumen igual de exano con agitación y se observó que el 4,4'-difeno-
noxibifenilo precipitaba de la composición al cabo de unos minutos. Se filtró el precipitado, se separó el exano de la composición difenoxibifenílica bajo vacío y se destiló fraccionalmente el producto, recuperándose un corte que tenía un nivel de ebullición de 180 a 212°C a 0,2 mm de mercurio. Se observó que esta composición difenoxibifenílica clara tenía esencialmente las mismas
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304189



5. propiedades físicas que las composiciones preparadas mediante la isomerización de composiciones dihalobifenílicas, fué fenoxilada con fenato potásico, como se ilustra en los anteriores ejemplos y luego se trató con un hidrocarburo saturado, tal como exano, para separar el 4,4'-isómero.

10. En consecuencia, las composiciones difenoxibifenílicas líquidas y libremente fluidas de la presente invención pueden prepararse mediante la fenoxidación del compuesto dihalobifenilo o composiciones mezcladas del mismo con subsiguiente isomerización y precipitación del 4,4'-isómero, o bien puede isomerizarse primeramente el dihalobifenilo por sí mismo o composiciones comerciales mezcladas, fenoxilándose luego y precipitándose el 4,4'-isómero.

EJEMPLO 9

En el siguiente ejemplo ilustrativo todas las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

20. En un recipiente de reacción equipado con un dispositivo agitador, se calentaron a unos 75°C, 85,3 partes de una composición bifenila clorada que contenía un 32% de cloro, es decir un promedio de 2 átomos de cloro por molécula bifenílica. Luego se añadió 0,9 parte de cloruro aluminico anhidro y se calentó la mezcla de reacción a unos 175-180°C durante un tiempo de unas dos horas.

25. El reactivo de fenato potásico necesario para la fenoxidación de la composición bifenílica clorada isomerizada se preparó mediante la reacción de 47,3 partes de hidróxido potásico con 99,5 partes de fenol

30.

304199

19 SEP 1968



- en presencia de unas 12 partes de tolueno, separándose el agua por destilación azeotrópica durante el curso de la reacción. La temperatura de la composición reactiva de fenato potásico se incrementó progresivamente para evitar la solidificación del producto, de manera que la reacción pueda iniciarse a una temperatura del orden de 100 a 140°C aproximadamente, completándose a una temperatura del orden de unos 260°C. Luego se dejó enfriar la masa reactiva a unos 240°C-245°C y se
- 5.
- 10.
- 15.
- le añadieron 1,71 partes de cloruro cúprico, seguido de la adición de la composición diclorobifenílica isomerizada, que se añadió a un ritmo tal que se mantuviese la temperatura de reacción por debajo de unos 250°C. Después de que se hubo añadido la composición diclorobifenílica isomerizada, se mantuvo la mezcla de reacción a una temperatura de reflujo del orden de 200 a 240°C aproximadamente, durante unas 6 horas.

- Luego se dejó enfriar la mezcla de reacción a unos 170°C y se acidificó con cloruro de hidrógeno seco a un pH de 2 a 3 aproximadamente, en virtud de lo cual todo exceso de hidróxido potásico se convirtió en cloruro potásico y el fenato potásico sin reaccionar se convirtió en fenol. Luego se calentó la mezcla de reacción acidificada a unos 200°C bajo reducida
- 20.
- 25.
- presión de 10 a 15 mm de mercurio aproximadamente y se mantuvo bajo estas condiciones durante unos 45 minutos a fin de destilar las fracciones de baja ebullición de la mezcla de reacción, cuyas fracciones incluyen un exceso de fenol, que se recupera y recircula.

30. Luego se enfrió la mezcla de reacción y se añá-

304159



- dieron 102 partes de Skellysolve E, un disolvente hidrocarburo que tiene un nivel de ebullición de 100 a 140°C aproximadamente, cuyo disolvente hidrocarburo efectúa la precipitación del cloruro potásico que
5. queda en la mezcla de reacción y del 4,4'-difenoxibifenilo. Se enfrió la mezcla a unos 15-20°C y se filtró para separar el citado cloruro potásico y 4,4'-difenoxibifenilo, lavándose la masa del filtro con varias porciones de Skellysolve E. El 4,4'-difenoxibifenilo puede separarse de la masa del filtro por
10. cualquier medio adecuado, por ejemplo lavando con tolueno caliente a unos 85-90°C y recircularse a la etapa de isomerización del procedimiento, o bien isomerizándose separadamente en forma similar a la expuesta en el ejemplo 8, añadiéndose la mezcla isomerizada a la mezcla de reacción de una subsiguiente carga de composiciones difenoxibifenílicas antes del tratamiento con el disolvente hidrocarburo.
15. El filtrado que contenía el resto de la mezcla de reacción, junto con el disolvente hidrocarburo, se lavó luego con 50 partes de agua y a unos 70°C, separándose luego la fase acuosa. Se separó seguidamente el disolvente hidrocarburo por destilación fraccional y se recirculó al proceso. Se observó que el disolvente hidrocarburo fué separado prácticamente en su totalidad y la mezcla de reacción se secó calentándola a 175-170°C aproximadamente, a 10 mm de mercurio durante una hora aproximadamente. Luego se incrementó la temperatura del recipiente y se
20. redujo el vacío a 0,1 mm de mercurio aproximadamente
- 25.
- 30.



5. y se destiló el primer 4% aproximadamente de producto, que contenía algún disolvente hidrocarburo lavado o posibles materiales de baja ebullición residuales, se separó y se recirculó. Luego se continuó la destilación y se recuperó el producto hasta que se hubo destilado aproximadamente un 96% de la mezcla de reacción.

10. La composición difenoxibifenílica resultó ser rica en los isómeros 3,3' y 3,4', con un nivel de licuación de 7,22 a 454,44°C aproximadamente, es decir un nivel de fluidificación de 805°F, y una excelente estabilidad térmica.

EJEMPLO 10

15. Se introdujo en un recipiente de reacción una muestra de bifenilo clorado que contenía un 32% de cloro, es decir unos 2 átomos de cloro por molécula de bifenilo, y se isomerizó a unos 180°C durante dos horas aproximadamente, con un 10% en peso de catalizador de cloruro aluminico anhidro.

20. En un recipiente de reacción similar al descrito en el ejemplo 1 se añadieron 186 gramos de m-fenoxifenol (1 mol), 42 gramos de hidróxido potásico (0,75 mol) y 50 ml de tolueno. Después de que se hubo destilado todo el agua, se calentó a 170°C la mezcla de reacción que contenía al m-fenoxifenato potásico, para separar todo vestigio de tolueno. Luego se añadieron 5 gramos de cloruro cúprico a la mezcla de reacción y se le agregaron 24,3 gramos de diclorobifenilo isomerizado (0,109 mol) durante un periodo de media hora.
25. Se calentó la mezcla de reacción entre 200 y 210°C
- 30.

3041 y



SEP 1944

- durante 16 horas con agitación, se enfrió, se absorbió la mezcla de reacción todavía caliente en un exceso de hidróxido potásico 3 normal y benceno, se filtró a través de Hy Flo Super Cel, se separó la
5. fase acuosa, se lavó la fase orgánica con solución de hidróxido potásico adicional, se retiró la fase acuosa y se secó la fase orgánica sobre sulfato anhidro. Luego se separó el benceno bajo reducida presión y se destiló la mezcla de reacción bajo vacío,
10. recuperándose la composición x,x'-di(m-fenoxifenoxi)bifenílica, con un nivel de ebullición superior a 260-305°C a 0,1 mm de mercurio. El producto fué redestilado y se recuperó la fracción que hervía entre 295 y 300°C a 0,1-0,2 mm de mercurio. La composición
15. recuperada se calentó y filtró a través de una capa filtrante consistente en arcilla de atapulgita y alúmina.

Calculado para $C_{36}H_{26}O_4$: C, 82,73; H, 5,01.

Observado: C, 82,54; 82,74; H, 5,13; 5,20.

20. La composición x,x'-di(m-fenoxifenoxi)bifenílica consiste esencialmente en los isómeros 3,3' y 3,4' y se observó que era un fluido claro y viscoso a temperatura ambiente. Dicha composición resultó tener un punto de descomposición térmica de 447,23°C
25. aproximadamente y un punto de ebullición de 558,89°C.

- Se comprenderá que otros isómeros de di(fenoxifenoxi)bifenilos se incluyen también dentro del ámbito de la invención, tales como el 3,3'-di(p-fenoxifenoxi)bifenilo, 3-(p-fenoxifenoxi)-4-(m-fenoxifenoxi)bifenilo y otros isómeros, preferiblemente
- 30.

304199



los que tengan por lo menos un enlace meta en la molécula y mas preferiblemente aún los que tengan por lo menos 2 de tales enlaces en la molécula. Se comprenderá también la posibilidad de incluir en las composiciones isómeras mezcladas de di(fenoxi-fenoxi)bifenilo menores cantidades de isómeros de los mismos que no contengan el enlace meta.

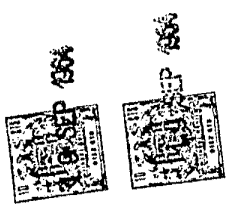
En la tabla I se indican las viscosidades en centistokes a varias temperaturas que oscilan entre 25 y 426,67°C para varias composiciones. Debe destacarse que los ejemplos de manipulación fueron elegidos al azar como ejemplos ilustrativos y representativos de procedimientos particulares, por lo cual las determinaciones de viscosidad no se efectuaron a cada temperatura indicada en todas las muestras. Además, en dicha tabla se indican valores extrapolados para la temperatura en grados centigrados, para una viscosidad de 20.000 centistokes, cuyos datos proporcionan una estrecha aproximación respecto a la temperatura inferior a la que los materiales constituyen efectivas composiciones fluidas.

Como se demuestra en algunos de los ejemplos anteriores, el 4,4'-difenoxibifenilo de las composiciones mezcladas tienden a cristalizar de las mezclas y hacer que éstas fraguen en precipitados inmóviles. Aunque la cantidad del 4,4'-isómero se redujo mediante enfriamiento de una mezcla, tal procedimiento fué esencialmente ineficaz en el sentido de que el 4,4'-isómero residual efectuaría de nuevo el fraguado de la mezcla. Se observó que el 4,4'-isómero



304199

- isómeros podía precipitarse selectivamente de la mezcla de reacción mediante el empleo de un disolvente no polar. Preferiblemente, tales disolventes son los alcanos y cicloalcanos sin sustituir que contengan de
5. 5 a 10 átomos de carbono aproximadamente, tales como pentano, exano, 2-metilexano, 2,4-dimetilexano, 2-etilexano, eptano, 2,6-dimetileptano, 4-etileptano, octano, 3-metiloctano, 2,7-dimetiloctano, nonano, decano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,3-dimetilciclohexano, 1,3,5-trimetilciclohexano, isopropilexano,
10. cicloeptano, ciclooctano y similares y mezclas de ellos, incluyendo mezclas comerciales tales como cualquier corte de gasolina cruda. Preferiblemente, tales disolventes deben seleccionarse de tal manera que su punto
15. de ebullición oscile entre 50 y 175°C aproximadamente y mas preferiblemente aún entre 90 y 150°C aproximadamente.



50

T A B L A I

Ejemplo	25	37,78	28,89	204,45	260	315,56	371,11	426,67	U para viscosi- dad de 20.000 centistokes.
1	859,1	196,7	8,532	1,541	0,965	0,662	0,490	0,380	2,78
2	3001.	394,1	8,808	1,387	0,863	0,596	0,444	0,342	15,55
3	998,5	209,2	8,990	1,585	0,982	0,685	0,505	0,354	6,11
4	10400	894,7	11,33	1,539	0,985	0,646	0,476	0,366	15,66
5	-	284,7	9,317	1,565	0,967	0,670	0,498	0,386	10
6	6059	605,8	10,05	1,498	-	-	-	0,357	19,45
7	-	240,2	9,137	1,59	-	-	-	-	6,11
8	-	189,9	8,314	1,545	0,965	0,677	0,507	0,397	5,66
9	-	215,0	-	-	-	-	-	-	-
10	-	43,36	3,600	1,983	1,274	0,904	0,678	-	-



30409

- Se observó también que la composición bifenílica clorada que contenía aproximadamente un 32% de cloro, preparada mediante la cloración de bifenilo en presencia de un catalizador de hierro como se expone anteriormente, y consistente esencialmente en 2,2'-, 2,4-, 2,4'- y 4,4'-diclorobifenilos con menores cantidades de monoclorobifenilos e inferiores cantidades de triclorobifenilos, podía convertirse directamente en útiles composiciones fluidas funcionales difenoxibifenílicas. Tales composiciones bifenílicas cloradas pueden fraccionarse también para elevar los monoclorobifenilos y retener los triclorobifenilos en el recipiente de reacción, con lo cual la composición diclorobifenílica destilada cortada tiene la composición aproximada de un 50% de 2,4'-diclorobifenilo, un 22% de 2,2'-diclorobifenilo, un 9% de 2,4-diclorobifenilo y un 19% de 4,4'-diclorobifenilo. Tales composiciones diclorobifenílicas fraccionadas al convertirse en composiciones difenoxibifenílicas mezcladas por difenoxilación, en forma similar a los anteriores ejemplos, a la vista de los puntos de fusión de los componentes individuales proporcionaron también, sorprendentemente, útiles composiciones fluidas funcionales que son líquidos viscosos a temperatura ambiente, con viscosidades del orden de 600 centistokes aproximadamente, a 37,78°C. Sin embargo, como se indica anteriormente, es preferible que las composiciones diclorobifenílicas mezcladas o las composiciones difenoxibifenílicas mezcladas sean isomerizadas para obtener una composición mezclada con los componentes isómeros que favore-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304199



cen una composición menos viscosa, del orden de 200 a 300 centistokes aproximadamente, a 37,78°C.

Por la anterior exposición, se observa que

5. mezclas de difenoxibifenilos con pocos o ningún enlace meta en la composición pueden emplearse como composiciones fluidas funcionales, pero tales composiciones, particularmente las que contienen cantidades sustanciales de los isómeros 2,2' y 4,4', tienden a cristalizar al reposar a temperatura ambiente, por lo cual
10. tales composiciones son preferiblemente empleadas como fluidos de transferencia térmica, etc., en lo cual se usan en operaciones sustancialmente continuas a elevadas temperaturas, del orden de 37,78°C aproximadamente y superiores. Para proporcionar composiciones fluidas
15. a temperatura ambiente e inferior, es preferible que por lo menos un 40% aproximadamente de los enlaces totales de todos los compuestos difenoxibifenilos y poli (fenileno-etéreos) que comprenden las composiciones de esta invención se encuentre presente en la posición meta y que tales composiciones contengan menos del 2% en
20. peso, aproximadamente, de 4,4'-difenoxibifenilc. Más preferiblemente aún, las composiciones de esta invención deben contener por lo menos un 40% en peso o más de los compuestos "difenoxibifenilos fluidos" en tal
25. composición y, como se expone anteriormente, tales composiciones deberán contener preferiblemente por lo menos un 50% en peso de los compuestos "difenoxibifenilos fluidos".

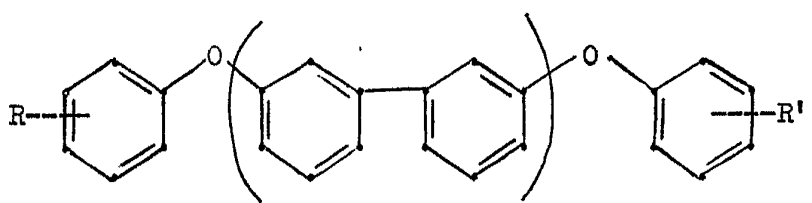
N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del in-



5. ventionto, 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 20 de septiembre de 1963, nº 310.457, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES DIFENOXIBIFENILAS"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1a.- "Procedimiento de preparación de composiciones difenoxibifenilas", de fórmula

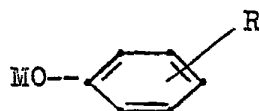


20. en la que R y R' son seleccionadas del grupo consistente en hidrógeno, radicales hidrocarbilos libres de insaturación no bencenoide que contengan hasta 9 átomos de carbono, y radicales fenoxilos, y mezclas de ellos que contengan por lo menos un 50% de compuestos difenoxibifenilos que no tengan mas de 4 anillos bencenoides en la molécula, y por lo menos un 40% de los enla-

3 4199

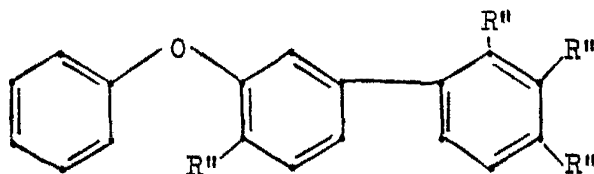


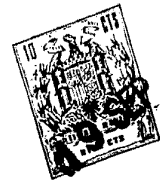
- ces totales de todos los compuestos que comprenden dichas composiciones se encuentran presentes en la posición meta, cuyo procedimiento comprende la reacción de una molécula bifenílica halogenada que contenga un promedio de unos 2 átomos de halógeno por molécula bifenílica, en la que dichos átomos de halógeno son seleccionados del grupo consistente en cloro, bromo y yodo, con un fenato metálico alcalino de fórmula
- 5.



- en la que R es como se define anteriormente y M es un metal alcalino seleccionado del grupo consistente en litio, sodio y potasio, en presencia de un catalizador de cobre a una temperatura de 160 a 280°C aproximadamente.
- 10.

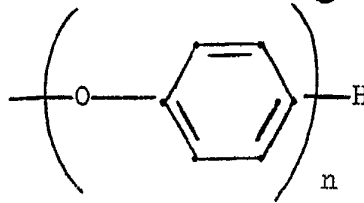
- 2ª.- Procedimiento de preparación de composiciones difenoxibifenílicas, que comprende la reacción de una molécula bifenílica clorada que contenga un promedio de unos dos átomos de cloro por molécula bifenílica, con fenato potásico en presencia de un catalizador de cobre, a una temperatura de 160 a 280°C aproximadamente, para dar una composición que contenga por lo menos un 50% en peso de compuestos de fórmula
- 15.
- 20.





en la que R" es el grupo

304199



- n es un número entero pequeño de 0 a 1 y la suma de n es 1 por cada molécula difenoxibifenílica, y mezclas de ellos, la filtración de la mezcla de reacción caliente para separar la sal cloruro potásico, y el tratamiento del filtrado con un disolvente no polar para efectuar la precipitación selectiva del isómero 4,4'-difenoxibifenílico presente en la composición y separar la composición difenoxibifenílica fluida del isómero, 4,4'-difenoxibifenílico precipitado.
5. 10.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente no polar es un alcano que contiene de 6 a 10 átomos de carbono.

- 4ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente no polar es un corte de gasolina cruda que tiene un nivel de punto de ebullición del orden de 50 a 175°C aproximadamente.
- 15.

- 5ª.- Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado porque el nivel de ebullición es de 90 a 150°C aproximadamente.
- 20.

6ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente no polar es un cicloalcano que contenga de 5 a 10 átomos de carbono.

7ª.- Procedimiento según reivindicación 2, ca-



304199

racterizado porque la molécula bifenílica clorada es isomerizada bajo condiciones anhidras en presencia del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de cloruro de aluminio anhidro, antes de efectuar la reacción de condensación con fenato potásico.

5.

8ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque la molécula bifenílica clorada es isomerizada bajo condiciones anhidras en presencia del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de bromuro de aluminio anhidro, antes de efectuar la reacción de condensación con fenato potásico.

10.

9ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque el isómero 4,4'-difenoxibifenílico es isomerizado bajo condiciones anhidras a una temperatura de 150 a 210°C aproximadamente, en presencia del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de cloruro de aluminio anhidro.

15.

10ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque la composición difenoxibifenílica es isomerizada bajo condiciones anhidras a una temperatura de 150 a 210°C aproximadamente, en presencia del 0,1 al 10% en peso aproximadamente de cloruro de aluminio anhidro, antes del tratamiento con el disolvente no polar.

20.

25.

11ª.- Procedimiento de preparación de compo-

304199



ciones difenoxibifenílicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 47 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

10 SEP 1964

MONSANTO COMPANY

A. GOMEZ ACEBO Y MOJER
S. R. L.