

348352

348352-37.002

OZ 66.117,66127,66128
67071 Span.
Dr.Kni/Schw

Memoria descriptiva



16 DIC. 1967

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez Köln, República Federal Ale-
mana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES FENILICOS"
(Clase Internacional CO7c)

11.12.67



El objeto del invento del Dr. Roshdy Ismail es un procedimiento para la preparación de ésteres fenílicos a partir de fenoles monovalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, o a partir de fenoles polivalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos. El procedimiento está caracterizado especialmente porque se hacen reaccionar los cloruros de ácidos carboxílicos con los fenoles halogenados en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, cuyo grupo amino es o no es componente de un sistema de anillo aromático, y/o amidas de ácido eventualmente N-mono-sustituidas o N-disustituidas, eventualmente utilizando disolventes a una temperatura de 50 a 250°C, preferiblemente de 80 a 180°C.

La preparación de ésteres fenílicos de fenoles halogenados ya ha sido descrita en la bibliografía. Sin embargo, los procedimientos descritos son molestos o complicados desde muchos puntos de vista y producen el producto deseado solo con pequeños rendimientos. Al mismo tiempo resultan subproductos que pueden dificultar muy considerablemente la purificación del producto final deseado. Así ocurre, por ejemplo, cuando se utiliza una cantidad estequiométrica de piridina como agente de fijación para el cloruro de hidrógeno que se separa (Zhur, Obshohic, Kom. 27, (1.957) 1.945-8).

Se ha encontrado ahora que no aparecen las desventajas citadas en la preparación de ésteres fenílicos de fenoles halogenados si en la preparación de ésteres fenílicos a partir de fenoles monovalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, o a partir de fenoles polivalentes halogenados y cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos se procede haciendo reaccionar los



5 cloruros de ácido carboxílico con los fenoles halogenados en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, cuyo grupo amino es o no es componente de un sistema de anillo aromático, y/o amidas de ácido eventualmente N-monosustituidas o N-disustituidas, eventualmente utilizando disolventes inertes a una temperatura de 50 a 250° C, preferiblemente de 80 a 180° C.

10 La reacción de acuerdo con el presente invento se realiza preferiblemente a la presión normal. Sin embargo, tambien se puede utilizar una sobrepresión hasta de 12 atmósferas manométricas.

15 Para la preparación de los ésteres de los fenoles halogenados se emplean cloruros de ácido carboxílico y fenoles halogenados, preferiblemente en proporción estequiométrica, es decir por cada mol de radical de cloruro de ácido carboxílico se utiliza un mol de grupo OH fenólico del fenol, pero tambien se pueden emplear los fenoles o los cloruros de ácido en exceso. Para la realización según el invento del procedimiento son apropiadas aminas terciarias y amidas de ácido, solas y mezcladas, con radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, o sus mezclas. Las amidas deben ser abarcadas en el sentido del presente invento como un tipo de amidas cíclicas.

25 Aminas terciarias apropiadas, cuyo grupo amino es componente de un sistema de anillo aromático son: quinoleína, isoquinoleína, pirazina, oxazina, oxazol, tiazol, oxadiazol, benzotiazol, etc.

30 Aminas terciarias con radicales alifáticos apropiadas son, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, trisopropil amina, triisobutilamina, monoetildisopropilamina,



monoetil-di-n-butilamina, tri-n-butilamina, N,N,N',N'-tetra-
metilbutanodiamina-(1,4), N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina,
aminas alifáticas terciarias, eventualmente sustituidas, ta-
les como beta-cloropropildipropilamina, tris-(beta-etoxietil)-
5 amina, N,N-di-n-butilaminoacetonitrilo, N,N-diisopropilamino-
acetonitrilo, N-n-butyl-N-metilaminoacetonitrilo. De la se-
rie de las aminas con radicales cicloalifáticos habria que
citar la dimetilciclohexilamina. Además hay que citar tam-
bien aminas apropiadas con radicales aromáticos, tales como
10 N,N-dial-cohilanilinas, N,N-dimetilanilina y N,N-dietilani-
lina, etc., para-bromofenildimetilamina, 2,4-dinitrofenildi-
metilamina y bencildimetilamina, para-nitrofenil-di-n-butyl-
amina, 2,4-diclorofenil-dietilamina, N,N,N',N'-tetrametilben-
cidina. Compuestos de nitrógeno heterocíclicos apropiados
15 son por ejemplo: N-alcohol- o n-aril-morfolinas, tales como
N-n-butilmorfolina, N-fenilmorfolina, N-(4-metilfenil)-mor-
folina, morfolidada de ácido morfolinoacético, N,N-dialcohol-
o N,N-diaril-piperazinas, por ejemplo N,N-dimetilpiperazina,
N,N-di-n-butylpiperazina, N,N-difenilpiperazina, derivados
20 de piperidina N-sustituidos, N-aril- o N-alcohol-tetrahydro-
quinoleínas o -tetrahydroisoquinoleínas, tales como por ejem-
plo N-n-propil-tetrahydroquinoleína, N-fenil-tetrahydroiso-
quinoleína, N-alcohol- y n-aril- pirrolidinas y sus deriva-
dos, por ejemplo N-metilpirrolidina, N-n-butyl-pirrolidina,
25 N-fenil-pirrolidina, y derivados eventualmente sustituidos
de los compuestos antes citados. Entre las aminas terciarias
precedentes se han mostrado especialmente apropiadas las
que muestran o contienen grupos nitrilo.

Las aminas terciarias precedentemente descritas tam-
30 bien pueden ser reemplazadas evidentemente por los correspon-



dientes clorhidratos o las sales de los fenoles halogenados y las aminas terciarias, en porcentajes molares correspondientes, en calidad de catalizador.

Amidas de ácido apropiadas, eventualmente N-monosustituidas o N-disustituidas son las amidas de ácido carboxílico de ácidos carboxílicos monobásicos, alifáticos, aromáticos, y aralifáticos, con 1 a 18 átomos de carbono.

Los ácidos monobásicos citados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido estearico, ácido benzoico, ácido fenilacético, y ácido fenilbutírico, pueden ser de cadena recta o también de cadena ramificada, o pueden estar interrumpidos en la cadena alcoholo también por un grupo ceto, tal como en el ácido pirúvico, ácido acetoacético o ácido levulínico. Como bases, que dan lugar a las amidas de ácido que se consideran, son apropiadas amoniaco o monoaminas o diaminas. Se prefieren monoaminas o diaminas primarias o secundarias, que se derivan de la serie saturada, alifática, aralifática o cicloalifática, o de la serie aromática con solo un anillo aromático. A título de ejemplo, se citarán, entre las aminas, metilamina, dimetilamina, di-n- o di-iso-propilamina, di-n- o di-iso-butilamina, di-2-metil-hexilamina, dilaurilamina, etilendiamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilamina, diciclohexilamina, bencilamina, dibencilamina, anilina, N-metilanilina, toluidina, fenilendiamina y hexahidrofenilendiamina. Uno o ambos grupos alcoholo de las aminas también pueden ser reemplazados o sustituidos por el radical fenilo o toluilo, o por grupos cicloalcoholo con 5 a 6 átomos de carbono en el anillo, que even-



tualmente tambien pueden estar sustituidos por grupos alco-
 hilo, especialmente uno o dos grupos metilo. De las diamina-
 nas apropiadas especialmente como componente amínico para
 la preparación de las amidas de ácido, se citarán especial-
 5 mente aquellas en que ambos grupos amino estén separados por
 1 a 8 grupos metileno. Tambien en las diaminas, los átomos
 de hidrogeno unidos además con el átomo de nitrógeno, pueden
 estar sustituidos, salvo al menos uno, por ejemplo por gru-
 pos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono, por el radical fe-
 10 nilo o toluilo, o por un radical cicloalcoholo de 5 a 6 miem-
 bros. Como representantes de amidas de ácido carboxílico es-
 pecialmente apropiadas, que se utilizan como catalizadores
 según el invento, se pueden indicar particularmente: forma-
 mida, metilformamida, acetamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-
 15 di-n-, o -iso-propilbutiramida, N,N-di-n- o -iso-butilbutira-
 mida, N-bencil-amida de ácido butírico, N,N-dipropil-amida
 de ácido 2-etilhexanoico, N,N-di-n-butilamida del ácido ace-
 toacético, anilida del ácido acetoacético, bencilamida del
 ácido benzoico, N,N-dimetilamida del ácido benzoico y N,N'-
 20 diformil-hexametilenodiamina.

Además, se pueden utilizar tambien amidas o imidas
 de ácido cíclicas. Tambien se consideran, como catalizadores,
 ácidos barbitúricos, que pueden estar sustituidos por radi-
 cales hidrocarbonados, especialmente por grupos alcoholo
 25 C₁ a C₄ o grupos fenilo, tales como ácido dimetil-barbitúri-
 co, ácido dietil-barbitúrico, ácido di-isopropilbarbitúrico,
 ácido dialilbarbitúrico, ácido di-n-butil barbiturico y áci-
 do feniletilbarbitúrico.

Tambien se pueden emplear amidas o imidas de ácido
 30 carbónico, preferiblemente los derivados N-sustituidos, ta-

16 DIC



les como N-feniluretano, difenilcarbodiimida y difenil guanidina. Las sulfonamidas también son catalizadores apropiados, tales como la 4-sulfamoilacetanilina, N'-amidino-sulfanilamida, N'-2-piridil-sulfanilamida.

5 También se utilizan amidas de ácido fosforoso, tales como N,N,N',N',N'',N''-hexametiltriamida de ácido fosforoso, N,N,N',N',N'',N''-hexametiltriamida de ácido fosfórico, N,N,N',N',N'',N''-hexa-n- o -iso-butil triamida de ácido fosforoso, trimorfolida de ácido fosforoso, en calidad de
10 catalizadores. Las triamidas de ácido fosfórico, que también se pueden utilizar como catalizadores, son sin embargo algo inferiores en su acción catalítica con relación al ácido fosforoso.

 También se pueden utilizar como catalizadores amidas
15 de ácido titánico y amidas de ácidos de estaño, tales como di-n-propoxititanodiamida y di-n-o-iso-butilestanno-diamida.

 No es necesario emplear directamente como catalizadores las amidas ya preparadas o terminadas, sino que además
20 se pueden utilizar también los componentes, a partir de los cuales se forman aquellas, por ejemplo una mezcla de una monoamina o diamina primaria o secundaria del tipo precedentemente citado y uno de los ácidos monocarboxílicos indicados o los cloruros o anhídridos de ácido que se derivan de estos
25 ácidos, ya que bajo las condiciones de reacción se forman entonces las amidas de ácido. También se pueden utilizar mezclas con aminas terciarias y/o amidas de ácido con sus sales de amonio cuaternario, tales como cloruro de trimetilbencil-amonio, hidróxido o acetato de trietilbencilamonio,
30 nio, o clorhidrato de trietilamonio.



La piridina, que de por sí posee una muy buena acción catalítica, se sublima a las elevadas temperaturas de reacción en forma del clorhidrato de piridina resultante. Por lo tanto, el catalizador disminuye su acción catalítica durante la reacción. Por lo tanto, es conveniente utilizar la piridina en combinación con otras aminas o amidas apropiadas como catalizador, o también utilizar presión en la reacción.

Las aminas terciarias y amidas de ácido utilizadas como catalizadores son empleadas en cantidades de 0,1 a 20% en moles, preferiblemente de 0,2 a 2% en moles, referido a la cantidad de halogenuro de ácido. Pueden ser añadidas a las cargas tanto de una sola vez como también en varias pequeñas porciones. La reacción puede llevarse a cabo tanto en masa fundida como también en presencia de disolventes inertes, en que el disolvente inerte puede poseer tanto la función de un verdadero disolvente como también la de un agente dispersante. Disolventes inertes apropiados en el sentido del presente invento son tanto hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como éteres simples y cíclicos. Como hidrocarburos alifáticos hay que citar tanto compuestos individuales o solos como también mezclas de los mismos, tales como isooctano y fracciones de bencina, por ejemplo las que tienen un margen de ebullición de 120 a 200°C. También se pueden utilizar compuestos cicloalifáticos tales como el decahidronaftaleno. Benceno; tolueno, xileno, es decir alcoholbencenos, así como mezclas de isómeros del hexilcumeno, ciclohexiltolueno, ciclohexiletilbencenos, isopropiletilbencenos, dihexilbencenos, di-p-tolilmetano, difenilo, etc., son ejemplos de hidrocarburos aromáticos apropiados. Como éteres, que son apropiados



para la realización de la reacción, habría que citar: éter diisopropílico, éter diisoamílico, éter dimetilico de etilenglicol y de dietilén-glicol, éter fenil alcohólico, éter difenílico, 1,4-dioxano, etc. Esta enumeración muestra que se pueden utilizar éteres tanto alifáticos como aromáticos, tanto cíclicos como de cadena recta. Sin embargo, también se pueden utilizar disolventes polares, tales como sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida y nitrobenzeno. También son apropiados disolventes tales como hidrocarburos clorados alifáticos y aromáticos, por ejemplo tetracloroetano, tetracloroetileno, pentacloroetano, orto-diclorobenceno, triclorobenceno, beta,beta'-dicloroetilbenceno, etc. Como productos de partida para la realización del procedimiento según el invento son apropiados fenoles halogenados eventualmente sustituidos por alcoholos: Fenoles monovalentes apropiados son, por ejemplo, los fluorados tales como 4-fluorofenol, pentafluorofenol, los clorados, tales como 2-, 3-, 4-, clorofenol, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5- diclorofenol 2,4-dicloro-6-metil-fenol, 2,6-dicloro-4-terbutilfenol, 2,3,5-, 2,4,5- y 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, así como pentaclorofenol, los bromados tales como 2-, 3-, 4-, bromofenol 2,4-, 2,6-dibromofenol, 2,4,6-tribromofenol y pentabromofenol, y los yodados tales como 2,4-, 2,6- diyodofenol y 2,4,6- triyodofenol. Sin embargo, también se pueden utilizar naftoles halogenados y heterociclos halogenados con carácter fenólico, tales como 1-hidroxi-2,4-dibromonaftaleno y 8-hidroxi-5,7-dibromoquinoleína. Además de grupos alcoholos los compuestos fenólicos monovalentes precedentemente citados también pueden poseer, como sustituyentes, grupos alcoxi carboxi y fenoxi. Evidentemente, también se pueden emplear mez-



tales como 2,2'-, 3,3'-, 2,4'-, 3,3'-, 3,4'- 4,4'- 4,6'-, 6,6'-dihidroxibenzofenona, etc; dihidroxidifenilsulfuros, tales como 2,2'-, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro; dihidroxidifenildisulfuros; dihidroxidifenilsulfonas, tales como 2,2'-
 5 4,4'-dihidroxidifenilsulfona; dihidroxidifenilalcanos o -cicloalcanos, tales como 2,2'-, 4,4'-dihidroxidibencilo, 2,2'-3,3'-, 2,4'-, 2,3'-, 2,6'-, 3,3'-, 3,4'-, 3,5'-, 3,6'-, 4,4'-4,5'-, 4,6'-, 5,5'-, 5,6'-, 6,6'-dihidroxidifenil-2,2-propa-
 10 no, 2,2'-, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilfenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenildifenilmetano, bis-(4-hidroxifenil)-4'-metilfenilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano, etc.

15 De estos tipos se derivan los fenoles polivalentes halogenados que se utilizan de acuerdo con el invento, tales como por ejemplo: bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-difluorofenil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-clorofenil)-
 20 propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 4,4'-dihidroxi-5,5'-difluorodifenil-metano, 1,1,-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-1-feniletano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-hexano, 4,4'-dihidroxi-3,3', 5,5'-tetraclorodifenilo. Los correspondientes derivados tetrabromados o tetraclorados del
 25 4,4'-dihidroxidifeniléter, de la 4,4'-dihidroxibenzofenona y de la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona. Los fenoles polivalentes condensados de varios núcleos se derivan, entre otros, de los dihidroxinaftalenos o dihidroxiantracenos, tales como
 30 1:3-, 1:4-, 1:5-, 1:6-, 1:7-, 1:8-, 2:6- y 2:7-dihidro-



xinaftaleno.

Fenoles halogenados apropiados son por ejemplo también los compuestos diclorados y dibromados así como los tetrabromados y tetraclorados de dihidroxinaftaleno.

5 Además de grupos alcohol, los grupos fenilo de los fenoles polivalentes antes citados también pueden poseer como sustituyentes grupos alcoxi, carboxi y fenoxi. Evidentemente, también se pueden utilizar para la reacción de acuerdo con el invento mezclas de los fenoles halogenados precedentemente citados.

10 Como segundo producto de partida se pueden utilizar de acuerdo con el invento los cloruros de ácido tanto de ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos como también los heterocíclicos, saturados o insaturados.

15 Cloruros de ácidos monocarboxílicos apropiados, alifáticos, saturados e insaturados, son por ejemplo cloruro de acetilo, cloruro de cloroacetilo, cloruro de ácido cianacético, cloruro de ácido piválico, cloruro de ácido fenilacético, cloruro de propionilo, cloruro de ácido alfa-2,4-diclorofenoxipropiónico,

20 cloruro de n-butililo, cloruro de isobutililo, cloruro de n-valerilo, cloruro de isovalerilo, cloruro de ácido 5-benzil-valerianico, cloruro de ácido 5-fenilvalerianico, cloruro de n-caproilo, cloruro de caproilo, cloruro de estearoilo, cloruro de lauroilo, cloruro acrílico, cloruro metacrílico,

25 cloruro de crotonilo, etc. Como cloruros de ácidos aromáticos se pueden citar por ejemplo cloruro de ácido benzoico, cloruro de ácido para-cloro-, para-nitro- y para-hidroxi-benzoico, mientras que los cloruros de los ácidos tetrahidro-benzoico y hexahidrobenzoico y los cloruros de ácido furano-2-carboxílico son ejemplos de cloruros de ácidos monocarboxílicos

30



cicloalifáticos y heterocíclicos apropiados. Como cloruros de ácidos monocarboxílicos se deben entender también los monocloruros de ésteres ácidos de ácidos divalentes y polivalentes, alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos. Evidentemente, también se pueden utilizar mezclas de los cloruros de ácidos monocarboxílicos antes citados, para la preparación de los ésteres fenílicos.

Cloruros de ácido que se pueden emplear de acuerdo con el invento son los de los ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos así como también aromáticos, saturados o insaturados. Cloruros de ácidos policarboxílicos, alifáticos, saturados e insaturados apropiados son por ejemplo los de los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, fumárico, itacónico, etc.

Ejemplos de ácidos carboxílicos cicloalifáticos apropiados son los ácidos tetrahidroftálico y hexahidroftálico, los ácidos endometilentetrahidroftálico y endometilhexahidroftálico y similares, los cuales pueden ser preparados por síntesis diénica de ácidos policarboxílicos insaturados o de sus cloruros con 1,4-dienos, eventualmente con subsiguiente hidrogenación del doble enlace.

Como ácidos policarboxílicos aromáticos apropiados habría que citar los ácidos ftálico, isoftálico, tereftálico, hemimelítico, trimelítico, trimesínico, prenítico, melofánico, piromelítico, melítico, bencenopentacarboxílico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenil-2,2'-dicarboxílico (ácido difénico) y ácido 1:6- ó 2,3-naftalenodicarboxílico.

Los cloruros de ácidos policarboxílicos alifáticos,



cicloalifáticos y aromáticos antes citados tambien pueden estar halogenados o pueden poseer radicales alcoholo, alcoxi y arilo así como puentes de azufre, nitrógeno y cetona, tales como por ejemplo ácido metileno-bis-(tioglicólico), ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido acetondicarboxílico, ácido dibromosuccínico, ácido diclorosebácico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, etc. Evidentemente, tambien se pueden utilizar mezclas de los cloruros de ácidos policarboxílicos antes citados para la preparación de los ésteres.

Bajo las condiciones del invento, la condensación transcurre rápida y con liberación de cantidades prácticamente estequiométricas de HCl gaseoso. Esta ventaja la muestran claramente las Figuras 1 y 2 anejas. La Figura 1 representa el transcurso con relación al tiempo de la separación de HCl desde cargas a base de 53,3 g de pentaclorofenol y 15,5 g de dicloruro de ácido succínico en 200 ml de xileno hirviente. Significan:

1. sin catalizador
2. en presencia de 1 % en peso, referido a la cantidad de cloruro de ácido, de dimetilaniлина
3. " " " " " di-n-para-tolilcarbodiimida
4. " " " " " beta-(di-n-butilamino)propionitrilo
5. " " " " " formamida
6. " " " " " amida del ácido di-n-butyl benzoico
7. " " " " " triamida del ácido N,N,N',N',N'',N''-hexametil fosforoso



- 8. " " " " " tri-n-butylamina
- 9. " " " " " quinoleína

La Figura 2 muestra la misma determinación para car-
 gas a base de 24,6 g de 2,4,6-tribromofenol y 14,5 g de clo-
 5 ruro de benzoílo en 150 ml de xileno hirviente.

En la Figura 2 significan:

- 10. sin catalizador
- 11. en presencia de 1 % en peso,
 referido a la cantidad de cloruro de
- 10 ácido de, difenilguanidina
- 12. " " " " " cianoguanidina
- 13. " " " " " N,N-diisobutilaminoace-
 tonitrilo y tributila-
 mina (1:1)
- 14. " " " " " quinoleína
- 15 15. " " " " " diisobutilaminoacetoni-
 trilo
- 16. " " " " " diisopropilcarbodiimi-
 da
- 17. " " " " " N,N-dimetilclhexila-
 mina
- 20 18. " " " " " di-p-tolilcarbodiimida
 y N,N-diisopropilcarbo-
 diimida (1:1)

Los ésteres fenílicos preparados de acuerdo con el
 invento pueden encontrar utilización como agentes hidrofobi-
 zantes, agentes de separación o de desmoldeo, aprestos para
 25 tejidos de vidrio, agentes auxiliares textiles, plastifican-
 tes y para el ennoblecimiento de superficies, a causa de sus
 propiedades inhibidoras del fuego, fungicidas, fitotóxicas,
 bactericidas y en parte también insecticidas.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de
 30 acuerdo con el invento:



Ejemplo 1: Ester pentaclorofenílico del ácido benzoico

5 En un matraz de 3 bocas, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción, se introdujeron 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol y 28,1 g (0,2 moles) de cloruro de benzoílo, 250 ml de xileno y 0,5 ml de N,N-di-n-butilaminoacetnitrilo. La mezcla de reacción fue agitada a la temperatura de ebullición del xileno. El gas HCl resultante fue barrido desde la mezcla de reacción mediante N₂ y fue recogido en NaOH y después de terminada la reacción fue valorado. El desprendimiento o desarrollo de ácido clorhídrico estaba prácticamente acabado después de aproximadamente 24 horas. Después de enfriar, precipitó el producto crudo, de punto de fusión 158 a 163°C. El punto de fusión del producto puro es de 155 a 158°C (recristalizado a partir de xileno).

Ejemplo 2: Ester pentaclorofenílico del ácido piválico

20 En un matraz de 3 bocas, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción, se introdujeron 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol y 24,1 g (0,2 moles) de cloruro de ácido piválico, 200 ml de xileno y 0,5 ml de N,N-di-n-butilaminoacetnitrilo. La mezcla de reacción fue calentada, bajo agitación, hasta la temperatura de ebullición del xileno y fue hecha reaccionar a esta temperatura. El gas HCl fue barrido de la mezcla de reacción por medio de N₂ y fue recogido en solución de NaOH y fue valorado. El desarrollo o desprendimiento de ácido clorhídrico estaba prácticamente acabado después de 22 horas. Después de separar



por evaporación el disolvente quedó como residuo un producto sólido de punto de fusión 90°C. Después de una única recristalización a partir de éter de petróleo el punto de fusión subió hasta 106°C. Rendimiento: 85%.

5 Ejemplo 3: Ester (2,4,6-triclorofenílico) del ácido benzoico

De acuerdo con el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 28,1 g (0,2 moles) de cloruro de benzoilo, 39,5 g (0,2 moles) de 2,4,6-triclorofenol y 0,5 g de N-fenilmorfolina en 300 ml de xileno. Después de separar por evaporación el disolvente, quedó éster (2,4,6-triclorofenílico) del ácido benzoico con un rendimiento de aproximadamente 90%, punto de fusión 74°C (a partir de alcohol).

15 Ejemplo 4: Ester (2,3,4,6-tetraclorofenílico) del ácido benzoico

De acuerdo con el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 28,1 g (0,2 moles) de cloruro de benzoilo, 45,4 g (0,2 moles) de 2,3,4,6-tetraclorofenol, 0,5 g de N,N,N',N'-tetrametilbencidina y 0,03 ml de di-n-propilaminoacetoni-trilo en 300 ml de xileno. Después de separar por evaporación el disolvente, quedó como residuo éster (2,3,4,6-tetraclorofenílico) del ácido benzoico. Punto de fusión 108°C (a partir de metanol), rendimiento 93%.

25 Ejemplo 5: Ester (2,4,6-tribromofenílico) del ácido benzoico.

De acuerdo con el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 28,1 g (0,2 moles) de cloruro de benzoilo, 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol y 0,5 ml de N,N,-diisobutilaminoacetoni-



trilo en 250 ml de xileno. Después de separar por evaporación el disolvente quedó como residuo éster (2,4,6-tribromofenílico) del ácido benzoico, p. de f. 80°C (a partir de alcohol) Rendimiento 85%.

5

Ejemplo 6.- Ester pentaclorofenílico del ácido láurico.

10

De acuerdo con el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 43,8 g (0,2 moles) de cloruro de ácido láurico, 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol, 0,5 g de N-metilpirrolidina en 250 ml de xileno. Después de separar por evaporación el disolvente quedó como residuo éster pentaclorofenílico del ácido láurico, p. de f. 63 a 65°C. Rendimiento aproximadamente 90%.

15

Ejemplo 7: Ester pentaclorofenílico del ácido caprílico.

20

De acuerdo con el ejemplo 2, se hicieron reaccionar 32,5 g (0,2 moles) del cloruro de ácido caprílico, 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol, 0,5 g de N-fenilmorfolina en 250 ml de xileno. Después de separar por evaporación el disolvente quedó como residuo éster pentaclorofenílico del ácido caprílico, punto de fusión 49°C (a partir de alcohol). Rendimiento 92%.

25

Ejemplo 8.- Ester pentaclorofenilico del ácido esteárico.

30

De acuerdo con el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 60,5 g (0,2 moles) de cloruro de ácido esteárico, 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol, 0,5 g de tristanolamina en 250 ml de xileno. Después de separar por evaporación el di-



solvente quedó como residuo ester pentaclorofenílico del ácido esteárico, punto de fusión 81°C (a partir de alcohol). Rendimiento 94%.

Ejemplo 9. Ester pentaclorofenílico del ácido
fenil acético

5

De acuerdo con el ejemplo 2, se hicieron reaccionar 31 g (0,2 moles) de cloruro de ácido fenilacético, 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol y 0,5 g de morfolido del ácido morfolinoacético o 0,5 ml de n-beta-hidroxietil-morfolina en 250 ml de xileno. Después de separar por evaporación el disolvente quedó como residuo éster pentaclorofenílico del ácido fenilacético, punto de fusión 103°C (a partir de alcohol), rendimiento 95%.

10

Ejemplo 10. Ester (2,3,4,6-tetraclorofenílico) del
ácido piválico

15

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción, se introdujeron 23,1 g de 2,3,4,6-tetraclorofenol (0,1 moles) y 12,05 g de cloruro de ácido piválico (0,1 moles), 200 ml de xileno y 0,3 ml de N,N-di-n-butilaminoacetnitrilo. La mezcla de reacción fue mantenida, bajo agitación, a la temperatura de ebullición del xileno. El gas HCl resultante fue barrido de la mezcla de reacción por medio de N₂ y fue recogido en solución de NaOH y valorado. El desarrollo o desprendimiento de ácido clorhídrico estaba prácticamente terminado después de 22 horas. El xileno fue separado completamente por destilación. El producto destila o se evapora de 0,3 a 0,4 mm de Hg y 134-137°C, punto de fusión 44°C, rendimiento 90%.

20

25



Ejemplo 11. Ester pentaclorofenílico del ácido furano-2-carboxílico.

De acuerdo con el ejemplo 2, se hicieron reaccionar 53,3 g de pentaclorofenol (0,2 moles) y 269 g (0,2 moles) de cloruro de ácido furano-2-carboxílico en 250 ml de tolueno y 0,5 ml de tri-n-butilamina, como catalizador. Después de aproximadamente 17 horas se había separado más del 90% de HCl. El tolueno fue separado por evaporación de forma completa, y el producto crudo tiene un punto de fusión de 145 a 147°C. Después de recristalización a partir de una fracción de bencina (punto de ebullición 80 a 100°C) se obtuvo un producto con el punto de fusión de 148 a 150°C.

Ejemplo 12. En un matraz de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N₂, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano (0,1 moles), 28,1 g de cloruro de benzoilo (0,2 moles) en 250 ml de xileno, con 0,4 ml de n-tributilamina. El gas HCl resultante fue barrido con N₂ de la mezcla de reacción hirviente y fue recogido en solución de NaOH. La reacción estaba acabada después de 24 horas. El xileno fue separado completamente por destilación. El residuo tenía un punto de fusión de 172 a 175°C.

Ejemplo 13. En un matraz de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para N₂, se hicieron reaccionar 54,7 g (0,1 moles) de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano 28,1 g (0,2 moles) de cloruro de benzoilo en 250 ml de xileno, con 0,4 ml de N,N-diisobutilaminoacetonitrilo y 0,2 ml de N,N-dimetilciclohexilamina. El gas NCl resultante fue barrido con N₂ des-

16 DIC



de la mezcla de reacción hirviente, y fue recogido en una solución de NaOH. La reacción estaba acabada después de 23 horas. El xileno fue separado por destilación. El residuo tenía un punto de fusión de 219 a 221°C.

5 Ejemplo 14.- En un matraz de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N₂, se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 43,7 g (0,2 moles) de cloruro de ácido láurico en 200 ml de xileno con
10 0,5 ml de N,N-di-n-butilaminoacetitrilo. El gas HCl resultante fue barrido con N₂ de la mezcla de reacción hirviente y fue recogido en una solución de NaOH. La reacción estaba terminada después de 7 horas. El xileno fue separado completamente por destilación. El residuo tiene un punto de fusión
15 de 40 a 44°C. La recristalización a partir de alcohol dió un producto con un punto de fusión de 49 a 51°C.

Ejemplo 15.- En un matraz de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N₂, se hicieron reaccionar 36,6 g de 2,2-bis-(3,5-
20 dicloro-4-hidroxifenil)-propano (0,1 moles), 36,4 g de cloruro de tricloroacetilo (0,2 moles) en 200 ml de xileno con 0,5 ml de N,N-diisobutilaminoacetitrilo. El gas HCl resultante fue barrido con N₂ desde la mezcla de reacción hirviente y fue recogido en una solución de NaOH. La reacción estaba terminada después de 5 horas (grado de transformación
25 100%). El xileno fue separado completamente por destilación. El producto tiene un punto de fusión de 195 a 198°C. La recristalización a partir de tolueno dió un producto con un punto de fusión de 198 a 199°C.



Ejemplo 16.- En un matraz de tres bocas de 500 ml. provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N_2 , se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 26,9 g (0,2 moles) de cloruro de ácido furano-2-carboxílico en 200 ml de xileno, con 0,5 ml de N-fenilmorfolina y 0,3 ml de tri-n-butilamina. El gas HCl resultante fue barrido con N_2 desde la mezcla de reacción hirviente y fue recogido en una solución de NaOH. La reacción estaba acabada después de 42 horas. El xileno fue separado completamente por destilación. El residuo tiene un punto de fusión de 268 a 269°C.

Ejemplo 17.- En un matraz de tres bocas de 500 ml, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N_2 , se hicieron reaccionar 54,7 g de 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 36,4 g (0,2 moles) de cloruro de tricloroacetilo en 200 ml de tolueno con 0,5 ml de N-metil-pirrolidina. El gas HCl resultante fue barrido con N_2 desde la mezcla de reacción hirviente y fue recogido en una solución de NaOH. La reacción estaba acabada después de 22 horas. El xileno fue separado completamente por destilación. Punto de fusión: 243-246°C. Después de recristalización (a partir de xileno), el punto de fusión es de 243-245°C.

Ejemplo 18.- Ester (di-pentaclorofenílico) del ácido succínico.

En un matraz de tres bocas provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción, se hicieron reaccionar 15,5 g (0,1 moles) de dicloruro de ácido succínico, 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol y 0,5 ml de tri-n-butilamina



en 300 ml de xileno. La mezcla de reacción fue calentada, bajo agitación, hasta la temperatura de ebullición del xileno, y fue hecha reaccionar a esta temperatura. El gas HCl resultante fue barrido desde la mezcla de reacción por medio de N₂, y fue recogido en NaOH y fue valorado después de terminada la reacción. Después de terminarse el desprendimiento de HCl, el producto precipitado después del enfriamiento fue separado por filtración. El producto tenía un punto de fusión de 253°C (a partir de tolueno) Rendimiento: 92%.

Ejemplo 19.- Ester de di-(5,7-dibromoquinoleinilo-
(8) del ácido adípico.

De acuerdo con el Ejemplo 18, se hicieron reaccionar 60,6 g de 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína (0,2 moles) y 18,3 g de dicloruro de ácido adípico (0,1 moles) en 250 ml de tolueno con 0,5 ml de tri-n-butilamina como catalizador. Después de 10 horas se había separado más del 90 % de HCl. El tolueno fué separado completamente por evaporación, el producto crudo tenía un punto de fusión de 146 a 149°C/ El producto crudo fue lavado con isopropanol, y nuevamente se determinó el punto de fusión: Punto de fusión 153-155°C; rendimiento: 98 %.

Ejemplo 20: ESTER de di-(5,7-dicloroquinoleinilo-
(8)) del ácido adípico.

De acuerdo con el Ejemplo 18, se hicieron reaccionar 43 g (0,2 moles) de 5,7-dicloro-8-hidroxiquinoleína y 18,3 g (0,1 moles) de dicloruro del ácido adípico en 250 ml de tolueno, con 0,5 g de morfólida del ácido morfolino-acé-



tico como catalizador. Después de dos horas, la reacción estaba terminada. El tolueno fue separado completamente por evaporación. El producto tenía un punto de fusión de 143 a 146° C, y después de recristalización a partir de éster de ácido acético resultó un producto con un punto de fusión de 153 a 156° C: Rendimiento: 95 %.

Ejemplo 21.- Ester de di-(pentaclorofenilo) del ácido orto-ftálico.

De acuerdo con el ejemplo 18, se hicieron reaccionar 53,3 g de pentaclorofenol (0,2 moles) y 20,3 g de cloruro de orto-ftaloilo (0,1 moles) en 250 ml de tolueno con 0,5 g de N-metilpirrolidina como catalizador. Después de 7 horas se había separado el 90 % de HCl. El producto precipitó al enfriar. Punto de fusión 240 - 242° C. Recristalizado a partir de benceno, el punto de fusión es de 247 - 250° C. Rendimiento: 96 %.

Ejemplo 22.- Ester de di-(2,3,4,6-tetraclorofenilo) del ácido fumárico.

De acuerdo con el Ejemplo 18, se hicieron reaccionar 46,38 g de 2,3,4,6-tetraclorofenol (0,2 moles) y 15,3 g de dicloruro del ácido fumárico (0,1 moles) en 250 ml de tolueno con 0,5 ml de tri-n-butilamina como catalizador. Después de tres horas había terminado la reacción. El producto precipitó al enfriar. Punto de fusión 217 a 220° C; recristalizado a partir de benceno 235 - 240° C; rendimiento: 94 %.



Ejemplo 23.- Ester de di-(pentaclorofenilo) del
ácido fumérico

De acuerdo con el Ejemplo 18, se hicieron reaccio-
5 nar 53,3 g de pentacloro fenol (0,2 moles) y 15,3 g de dicloro-
ruro del ácido fumérico (0,1 moles) en 250 ml de tolueno con
0,5 ml de tri-n-butilamina. Después de 8 horas la reacción
estaba terminada. El producto crudo precipitó en frío y te-
nia un punto de fusión de 289 a 291° C, el producto fué la-
10 vado con tolueno.

Ejemplo 24: Ester de di-(5,7-dibromoquinoleinilo-(8))
del ácido sebácico.

De acuerdo con el ejemplo 18, se hicieron reaccionar
15 60,6 g de 5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína (0,2 moles) y
23,91 g de dicloruro del ácido sebácico (0,1 moles) en 250
ml de tolueno con 0,5 ml de tri-n-butil amina como cataliza-
dor. Después de 24 horas la reacción estaba terminada. El
tolueno fue separado por evaporación, el residuo tenía un
20 punto de fusión de 128 a 133°C. La recristalización a partir
de tolueno dió un producto con el punto de fusión de 131 a
133°C.

Ejemplo 25.- Ester de di(3,5-dibromo-4-etoxycarbonil-
fenilo) del ácido adipico.

25 De acuerdo con el ejemplo 18, se hicieron reaccionar
32,4 g de éster etílico del ácido 2,6-dibromo-4-hidroxi-ben-
zoico (0,1 moles) y 9,15 g de dicloruro del ácido adipico
(0,05 moles) en 250 ml de tolueno con 0,5 ml de tri-n-buti-
lamina como catalizador. Después de 8 horas la reacción es-



16 D

taba terminada. El tolueno fue separado por evaporación, el producto crudo tiene un punto de fusión de 146 a 148°C. Después de recristalización a partir de tolueno resultó un producto con el punto de fusión de 151 a 152°C.

5

Ejemplo 26.- De acuerdo con el ejemplo 18, se hicieron reaccionar 66,16 g de 2,4,6-tribromofenol (0,2 moles) y 20,3 g de cloruro de orto-ftaloilo (0,1 moles) en 250 ml de tolueno con 0,5 ml de N,N-diisobutilaminoacetonitrilo como catalizador. Rendimiento: 92%, p. de f. 259-261°C.

10

Ejemplo 27.- De acuerdo con el Ejemplo 18, se hicieron reaccionar 15,3 g de dicloruro del ácido fumárico (0,1 moles) y 66,2 g de 2,4,6-tribromofenol (0,2 moles) en 250 ml de tolueno con 0,5 ml de N,N-di-n-butylaminoacetonitrilo. El producto fue separado por filtración. Punto de fusión 229-231°C, rendimiento: 94%.

15

Ejemplo 28: Ester de di-(pentaclorofenoxilo) del ácido tereftálico.

20

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N₂, se hicieron reaccionar 53,3 g (0,2 moles) de pentaclorofenol y 17,9 g (0,1 moles) de dicloruro del ácido tereftálico con 0,5 ml de N,N-di-n-butylamina del ácido benzoico como catalizador en 200 ml de xileno. Después de aproximadamente 18 horas se había terminado la separación de HCl. El precipitado blanco resultante o que precipitó fue separado por filtración, fue lavado con un poco de benceno y secado. Punto de fusión 341-343°C. Rendimiento aproximadamente 92%.

25

30

La misma reacción o carga se realizó sin catalizador.



Después de 24 horas se había separado solo aproximadamente el 10% de la cantidad teórica de cloruro de hidrógeno.

Ejemplo 29.- Ester de di-(pentaclorofenilo) del ácido adínico.

5

De acuerdo con el Ejemplo 28, se hicieron reaccionar 91,5 g (0,5 moles) de cloruro de ácido adínico y 266,5 g (1 mol) de pentaclorofenol en 500 ml de xileno con 2 g de anilida del ácido acetoacético. Después de terminada la separación de HCl, el disolvente fue separado por evaporación. EL residuo tiene un punto de fusión de 190°C. Rendimiento 95%.

10

Ejemplo 30.- Ester de di-(pentaclorofenilo) del ácido succínico.

15

De acuerdo con el Ejemplo 27, se hicieron reaccionar 53,3 g de pentaclorofenol y 15,5 g de dicloruro del ácido succínico en 200 ml de xileno con 0,5 ml de formamida. Después de aproximadamente 12 horas había terminado la reacción. EL producto tenía un punto de fusión de 252°C. Rendimiento: 94%.

20

La misma preparación se realizó sin catalizador. Después de aproximadamente 24 horas se había separado solo aproximadamente el 20 % de HCl.

25

Ejemplo 31.- Ester pentaclorofenilico del ácido acrílico

De acuerdo con el Ejemplo 28, se hicieron reaccionar 10,4 g (0,1 moles) de cloruro del ácido acrílico y 26,15 g (0,1 moles) de pentaclorofenol en 120 ml de tolueno y en

30



presencia de 0,5 g de di-n-butilbutiramida. Después de terminada la separación de HCl, el disolvente fué separado por destilación. El residuo tiene un punto de fusión de 78 a 80°C, rendimiento aproximadamente 90 %.

5

Ejemplo 32.- 2,2-bis(3,5-dicloro-4-capriloxifenil)-
propano

En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N₂, se hicieron reaccionar 36,6 g (0,1 moles) de 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano y 32,4 g (0,2 moles) de cloruro del ácido caprílico en 220 ml de xileno con 0,5 ml de di-n-butil amida del ácido benzoico. Después de terminada la separación de HCl el xileno fué separado completamente por destilación, el residuo es un líquido amarillo claro n₂₀^D : 1,534.

15

Ejemplo 33.- Ester de di-(pentaclorofenilo) del
ácido succínico

De acuerdo con el Ejemplo 30, se utilizaron como catalizador 0,5 ml de amida del ácido fosforoso en lugar de formamida. Después de aproximadamente 10 horas la reacción estaba terminada. El producto tenía un punto de fusión de 251°C, rendimiento 95 %.

20

Ejemplo 34.- En un matraz de tres bocas, provisto de agitador, refrigerante y tubo de introducción para el N₂, se hicieron reaccionar 24,6 g de tri-2,4,6-bromofenol y 14,5 g de cloruro de benzoilo en 150 ml de xileno con 0,5 g de diisopropilcarbodiimida como catalizador. Después de aproximadamente 22 horas la reacción estaba terminada. El xileno

25

30

6 DIC. 1967



fué separado completamente por destilación, y el residuo tiene un punto de fusión de 79° C (a partir de alcohol). Rendimiento: 87 %.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana el 17 de Diciembre de 1.966 con el número D 51.806 IVb/12q; el 31 de Diciembre de 1.966 con el número D 51.921 IVb/12q y D 51.923 IVb/12q y D 53891 IVb/12q-19 de Agosto de 1.967 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

12.- Procedimiento para la preparación de ésteres fenólicos a partir de fenoles monovalentes halogenados y cloruros de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, o a partir de fenoles polivalentes halogenados y cloruros de ácidos monocarboxílicos, caracterizado porque se hace reaccionar a los cloruros de ácido carboxílico con los fenoles halogenados en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, cuyo grupo amino es o no es componente de un sistema de anillo aromático, y/o amidas de ácido eventualmente N-monosustituidas o N-disustituidas, eventualmente utilizando disolventes inertes, a una temperatura de 50 a 250° C, preferiblemente de 80 a 180° C.

22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan los catalizadores en cantidades



de 0,1 a 20 % en moles, preferiblemente de 0,2 a 2 % en moles, referidas al halogenuro de ácido.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean las aminas terciarias o las amidas de ácido en forma de sus compuestos de amonio cuaternarios.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como compuesto de amonio cuaternario se emplean clorhidratos.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como compuesto de amonio cuaternario se emplea la sal de fenoles halogenados y aminas.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como amida de ácido se emplean carbodiimidas.

7^a.- Procedimiento para la preparación de esteres fenilicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

1967 DIC. 16

P. A.

Albarrán de Elzabara
 Calle 100