

F. e. 9-2-76



PATENTE DE INVENCIÓN

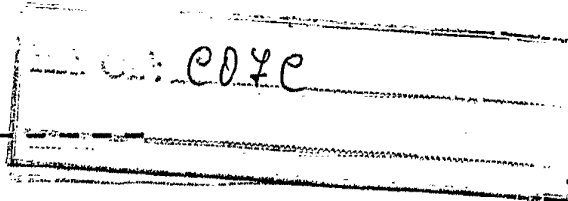
Le A 14 609-I-Sp.

421137

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE 3-HALOGENO- Y 3,5-
DIHALÓGENO-FENÓLES



Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 3-halógeno- y 3,5-dihalógenofenoles por deshalogenación parcial, selectiva, de fenoles más altamente halogenados mediante hidrogenación catalítica, así como a los catalizadores empleados para este procedimiento.



421137

Los procedimientos de obtención hasta ahora conocidos para la obtención de 3-halógeno- y 3,5-dihalógeno-fenoles con complicados y costosos en mano de obra para la realización industrial de los mismos. Así exigen los procedimientos que

5. parten de la halogenización de un nitrobenzeno, de una reducción catalítica del 3-halógeno-1-nitro-benceno aquí obtenido a la correspondiente anilina y la ulterior diazotación y ebullición al 3-halógeno-fenol (véase Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4ª edición, tomo VI, página 185).

10. Los procedimientos que comprenden una saponificación alcalina de di- o bien trihalógenobencenos adecuados a los correspondientes 3-halógeno- o bien 3,5-dihalógeno-fenoles exigen el empleo de un di- y trihalógeno-benceno de alta pureza que solamente se logra con dificultad (véase Chemischer Informationsdienst, 1.971, B-24-232).
15. También se conoce el someter los fenoles halogenados a la hidrogenación catalítica. Aquí se emplean catalizadores de hidrogenación tales como, por ejemplo, níquel Raney (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4ª edición, tomo V/4, página 772), o paladio (Indian J. Chem. 2, 294 (1.964), tomo 86, 501, (1.953)).

Sin embargo, no se conoce una deshalogenación parcial de desarrollo selectivo en la hidrogenación catalítica de policloro-fenoles.

25. Así, por ejemplo, la hidrogenación de pentaclorofenol con níquel Raney conduce a la formación de fenol a través de una deshalogenación total (Bull. 1.963, número 11, página 2442).

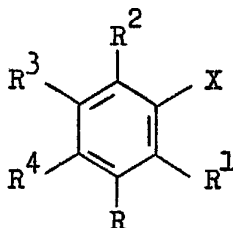
30. La hidrogenación de policloro-fenoles en fase gaseosa en arcilla activada impregnada con cloruro de cobre-(I)



421137

conduce sólo parcialmente y en forma no específica a mezclas de fenol con distintos contenidos de cloro, (DAS 1.109.701).

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se pueden obtener 3-halógeno- o bien 3,5-dihalógeno-fenoles a partir de compuestos más altamente halogenados en forma sencilla y selectivamente, si los compuestos de halógeno de fórmula general



(I)

10. en la que X significa halógeno, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientes entre sí, significan halógeno, hidrógeno, un resto alquilo, aralquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilmercapto o dialquilaminometilo, estando como mínimo uno de los restos R^1 , R^2 ó R^4 por un átomo de halógeno y donde el resto R^3 también puede significar un grupo hidroxilo y, en el caso de la obtención de 3,5-dihalógeno-fenoles, representa exclusivamente 1 átomo de halógeno, R significa OH, o R junto con R^1 puede significar el resto $-O-CH_2-O-CH_2-$, estando el átomo de oxígeno del fenol representado por R, significando entonces X, R^2 , R^3 y R^4 , independientes entre sí, hidrógeno, halógeno o un resto alquilo y significando como mínimo uno de los restos X ó R^3 y como mínimo uno de los restos R^2 ó R^4 un átomo de halógeno, se hacen reaccionar a temperatura y presión más elevadas con hidrógeno en presencia de sulfuros o bien polisulfuros de los metales Fe,
- 15.
- 20.



421137

Co, Ni, o una mezcla de estos sulfuros o polisulfuros metálicos, aplicados en caso dado sobre soporte, como catalizadores o en presencia de catalizadores conteniendo metales nobles del grupo VIII del sistema periódico y azufre y/o compuestos de azufre aplicados sobre soportes.

5.

Para los restos X y R^1 a R^4 entran en consideración, como halógenos, el flúor, cloro, bromo, iodo, preferentemente sin embargo el cloro y el bromo.

10. Como restos alquilo R^1 a R^4 sean mencionados los restos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, asimismo también los restos cicloalifáticos, preferentemente aquéllos con 5 y 6 átomos de carbono en el anillo. Como ejemplos sean mencionados el resto metilo, etilo, propilo, isopropilo y el resto terc-butilo, el resto ciclopentilo y ciclohexilo.

15.

Como restos aralquilo R^1 a R^4 sean mencionados, preferentemente el resto bencilo, así como los restos de bencilo sustituidos. Como sustituyentes de los restos arilalquilo sustituidos en el núcleo arilo R^1 a R^4 entran en consideración el halógeno (flúor, cloro, bromo y iodo), preferentemente cloro y bromo, el grupo hidroxilo, los restos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, los restos cicloalifáticos, preferentemente con 5 y 6 átomos de carbono en el anillo, los restos arilo, especialmente el resto fenilo.

20.

25.

Como restos arilo R^1 a R^4 sean mencionados preferentemente el resto fenilo, así como los restos fenilo sustituidos.

30.

Como sustituyentes de los restos arilo R^1 a R^4 entran en consideración el halógeno (flúor, cloro, bromo y iodo).



421137

- preferentemente cloro y bromo, el grupo hidroxilo, los restos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, los restos cicloalifáticos, preferentemente con 5 y 6 átomos de carbono en el anillo, los restos arilo, especialmente el resto fenilo.
5. Como resto alcoxi- y alquilo-mercapto R^1 a R^4 sean mencionados los restos de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, así como también los restos cicloalifáticos, preferentemente aquéllos con 5 y 6 átomos de carbono en el anillo.
10. Como restos ariloxi sean mencionados preferentemente el resto fenoxi, así como los restos fenoxi sustituidos. Como sustituyente de los restos ariloxi R^1 a R^4 en tran en consideración el halógeno (flúor, cloro, bromo y iodo)
15. preferentemente cloro y bromo, los grupos hidroxilo, los restos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, los restos cicloalifáticos, preferentemente con 5 y 6 átomos de carbono en el anillo, los restos arilo, especialmente el resto fenilo.
20. Como restos dialquilamino-metilo R^1 a R^4 sean mencionados los restos con grupos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, así como también los restos cicloalifáticos, preferentemente aquéllos con 5 y 6 átomos de carbono en el anillo, pudiendo ser además los 2 grupos alquilo un componente común de un anillo.
25. En la hidrogenación de polihalógeno-fenoles con restos dialquilaminometílicos se presenta, además de la deshalogenización parcial y selectiva, también una disociación de
30. dialquilamina. De esta manera se obtienen los correspondien-



421137

tes metil-m-halogenofenoles.

Los compuestos de la fórmula general arriba mencionada son conocidos y se obtienen con facilidad. Como tales compuestos, que pueden entrar en consideración para su empleo

5. en el procedimiento de la presente invención sean mencionados como ejemplo: 2,3-, 2,5-, 3,4-dihalógenofenoles, 2,3,4-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,3,5- y 3,4,5-trihalógeno-fenoles; 2,3,4,6-, 2,3,4,5-, 2,3,5,6-tetrahalógeno-fenoles, pentaclorofenol, 2-bromo-3-clorofenol, 3-bromo-4-clorofenol, 3-bromo-2-clorofenol, 2-bromo-5-clorofenol, 5-bromo-2-clorofenol, 4-bromo-3-clorofenol, 4-bromo-2,5-diclorofenol, 4-cloro-2,3,6-tribromofenol, 4,5,6-tricloro-o-cresol, 5,6-dicloro-o-cresol, 2,4,5,6-tetracloro-m-cresol, 2,4,5,6-tetrabromo-m-cresol, 2,5-dibromo-p-cresol, 2,5-dicloro-p-cresol, 2,3,5,6-tetracloro-p-cresol, 6-cloro-2,5-dibromo-p-cresol, 2,3,6-tribromo-p-cresol, 2,3,5,6-tetrabromo-p-cresol, 2,5-dicloro-(3,4)-xilenol, 2,5,6-tribromo-(3,4)-xilenol, 4-cloro-3-bromo-(2,6)-xilenol, 3,4-dibromo-(2,6)-xilenol, 3,5-dibromo-4-cloro-(2,6)-xilenol, 3,4,5-tribromo-(2,6)-xilenol, 3,4,6-tribromo-(2,5)-xilenol, 2,5-dicloro-4-etil-fenol, 2,5-dicloro-4-propilfenol, 2,5-dicloro-4-terc.-butilfenol, tetracloro-resorcina, 3,4,6-tricloro-2-bencilfenol, 2,2'-dihidroxi-3,5,6,3',5',6'-hexacloro-difenilmetano, 3,4,5-tricloro-2-hidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxi-octacloro-difenilo, 3,4-dicloro-guaiacol, 3,6-dicloro-guaiacol, 4,5-dicloro-guaiacol, 5,6-dicloro-guaiacol, 3,4,6-tricloro-guaiacol, 3,4,5-tricloro-guaiacol, 3,4,5,6-tetracloro-guaiacol, 4,5-dicloro-3-metoxifenol, 5,6-dicloro-3-metoxifenol, 2,5-dicloro-3-metoxifenol, 4,5,6-tricloro-3-metoxifenol, 2,4,5,6-tetracloro-3-metoxifenol, 2,3-dicloro-4-metoxifenol, 2,5-dicloro-4-metoxifenol, 2,3,6-tricloro-4-metoxifenol, 2,3,5-tricloro-4-metoxifenol, 2,3,5,6-tetra-



421137

- cloro-4-metoxifenol, 4,5-dicloro-2-fenoxifenol, 3,4,5,6-tetracloro-2-fenoxifenol, 2,4,5,6-tetracloro-3-fenoxifenol, 2,5-dicloro-4-fenoxifenol, 2,3,5,6-tetracloro-4-fenoxifenol, 2,5-dicloro-4-metil-mercaptofenol, 2,4,5,6-tetracloro-4-metilmercaptofenol, 2-(dimetilaminometil)-3,6-diclorofenol, 4-(dimetilaminometil)-2,5-diclorofenol, 2-(dimetilaminometil)-3,4,6-triclorofenol, 2,4-bis-(dimetilamino-metil)-3,6-diclorofenol, 2,4-bis-(dipiperidilaminometil)-3,6-diclorofenol, 5,6-dicloro-1,3-benzodioxano, 5,8-dicloro-1,3-benzodioxano, 5,7,8-tricloro-1,3-benzodioxano, 5,6-dicloro-8-metil-benzodioxano, y 5,8-dicloro-6-metil-benzodioxano.

Los catalizadores se pueden emplear para el procedimiento de la presente invención se componen

- a) de los metales hierro, cobalto y níquel, en forma de sus sulfuros o polisulfuros, ó

- b) de los metales nobles del grupo VIII del sistema periódico de los elementos en sí conocidos como catalizadores de hidrogenación (véase Hoffmann & Hoffmann, Anorganische Chemie, 12ª edición, Braunschweig 1.948, página 380) en forma de sus metales, óxidos y sulfuros y azufre y/o compuestos de azufre.

- Como metales nobles del grupo VIII que se pueden emplear en forma de sus metales, óxidos y sulfuros sean mencionados como ejemplo el rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino; con preferencia se emplea paladio y platino.

- Como compuestos de azufre entran en consideración tanto los compuestos de azufre inorgánico como también los orgánicos. Estos pueden ser solubles en agua y disolventes, así como también de difícil solubilidad o insalubres. Por lo general se emplean sin embargo con preferencia los compuestos de



421137

azufre de difícil solubilidad o insolubles.

Como compuestos de azufre inorgánicos sean mencionados, por ejemplo, los mono- y polisulfuros, tiosulfatos y rodanuros, pudiéndose seleccionar por lo general los cationes arbitrariamente.

5.

Como preferentes sean mencionados como compuestos de azufre inorgánicos los mono- y polisulfuros, por ejemplo, los hidrosolubles, tales como sulfuro sódico y sulfuro potásico y los de difícil solubilidad, tales como sulfuro de calcio, sulfuro de manganeso, sulfuro de hierro, sulfuro de cobalto, sulfuro de níquel, sulfuro de cobre, sulfuro de plata, sulfuro de cadmio, sulfuro de antimonio y sulfuro de plomo.

10.

Como compuestos de azufre orgánicos, sean mencionados, por ejemplo, los tioalcoholes, tiofenoles, tioaldehídos y tiocetonas; naturalmente también se pueden emplear aniones o bien sales correspondientes, tales como tioetilato de sodio, tioetilato de plata. Asimismo es posible el empleo de los compuestos de azufre orgánicos que no están comprendidos en los grupos arriba mencionados, tales como el sulfuro de carbono, la tiourea.

15.

20.

La proporción entre el azufre y/o compuestos de azufre y el metal noble del grupo VIII asciende por lo general a 0,5 a 30, preferentemente 1 a 15, especialmente 2 a 5 moles de azufre y/o compuesto de azufre por mol de metal noble, óxido o sulfuro de metal noble.

25.

Los catalizadores de la presente invención se pueden emplear naturalmente sobre materiales soporte. Para ello entran en consideración todos los materiales de soporte en sí conocidos siempre que sean inertes con relación a las bases y al agua. Como tales sean mencionados, por ejemplo $BaSO_4$,

30.



421137

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, carbón. Preferentemente se emplea el carbón activo como material de soporte.

Los catalizadores a) según la presente invención se pueden obtener de distintas maneras.

5. Por lo general, no es necesario preparar por separado los sulfuros o bien polisulfuros de hierro, cobalto o níquel. Al principio de la reacción se pueden agregar a la mezcla de reacción individualmente las sales hidrosolubles de hierro, cobalto o níquel, por ejemplo, los haluros, nitratos, sulfatos, así como iones de sulfuro o polisulfuro, por ejemplo, en forma de sulfuro de hidrógeno o de un sulfuro o bien polisulfuro hidrosoluble.

10. Sin embargo, al trabajar por ejemplo en disolventes apróticos, tales como tolueno, benceno, etc. puede ser conveniente preparar el catalizador de hierro, cobalto o níquel-sulfuro o bien -polisulfuro en un proceso de trabajo independiente. Para ello se precipitan en solución acuosa las sales hidrosolubles del hierro, cobalto o níquel, por ejemplo, los haluros, nitratos, sulfatos, mediante adición de iones de sulfuro o de polisulfuro, por ejemplo, mediante introducción de sulfuro de hidrógeno o adición de un sulfuro o bien de sulfuro hidrosoluble. En caso dado se puede precipitar sobre un soporte. Si es necesario, el catalizador filtrado a continuación se puede también secar antes de su empleo en un disolvente aprótico.

15. Para esta clase de obtención son adecuados por lo general todas las sales hidrosolubles del hierro, cobalto y níquel, por ejemplo, los haluros, nitratos, sulfatos, las sales de ácidos orgánicos, tales como oxalatos, acetatos; sin embargo se dan preferencia a las sales de fácil obtención, tales como



421137

mo cloruros, nitratos y sulfatos.

La obtención de los catalizadores de la presente invención según b) se puede efectuar, asimismo, en distintas formas: por lo general no es necesario reunir el metal noble,

5. el óxido o el sulfato del metal noble y el azufre y/o el compuesto de azufre antes de su empleo como catalizador en el procedimiento de la presente invención, sino que se pueden agregar en cada caso a la mezcla de reacción antes de comenzar esta última.

10. Especialmente para la realización continua del procedimiento de la presente invención puede ser ventajoso disponer el metal noble, el óxido o el sulfuro del metal noble, en caso dado, sobre un soporte inerte en el recinto de reacción como lecho fijo o como catalizador de lecho fluido y agregar
15. el azufre y/o el compuesto de azufre con el material de partida y/o hidrógeno o independientemente en forma continua.

Sin embargo también puede ser conveniente agregar el azufre y/o el compuesto de azufre al metal noble, al óxido o sulfuro de metal noble antes de su empleo y, en caso dado,
20. mezclar íntimamente los componentes. Ventajosamente también se puede suspender el metal noble, óxido o sulfuro de metal noble, ya aplicado sobre un soporte, en la solución acuosa de una sal metálica hidrosoluble correspondiente, y mediante adición de iones de sulfuro o de polisulfuro, por ejemplo, mediante
25. introducción de sulfuro de hidrógeno o adición de un sulfuro hidrosoluble, o mediante adición de un compuesto orgánico, que contiene el grupo mercapto, precipitar el compuesto de azufre, por ejemplo, el sulfuro metálico, polisulfuro o mercaptido metálico, sobre el óxido o sulfuro de metal noble, en caso
30. dado ya aplicado sobre un soporte. Para esta clase de aplica-



421137

ción son por lo general adecuadas todas las sales metálicas hidrosolubles, por ejemplo, los haluros, nitratos, sulfatos, las sales de los ácidos orgánicos, tales como oxalatos, acetatos; sin embargo se da preferencia a las sales de fácil obtención, tales como los cloruros, nitratos y sulfatos.

5.

Como compuestos orgánicos que contienen grupos mercapto, sean mencionados, por ejemplo, los tioalcoholes, tales como tioetanol, tiofenoles, y ácidos tio- y ditiocarboxílicos; naturalmente también se pueden emplear sus sales hidrosolubles tales como las sales alcalinas.

10.

Por lo general es conveniente emplear para la obtención del catalizador de la presente invención compuestos de azufre que sean no volátiles y/o insolubles, especialmente sulfuros insolubles.. Los catalizadores de la presente invención

15.

mantienen entonces, también después de un repetido uso en el procedimiento de la presente invención y en la realización continua del procedimiento de la presente invención, durante largo tiempo su actividad y selectividad y dan unos rendimientos altos siempre iguales de 3-halógeno- y 3,5-dihalógeno-fenol.

20.

Al emplear compuestos de azufre volátiles y/o solubles para la obtención del catalizador de la presente invención puede presentar el catalizador, al ser empleado repetidas veces en una nueva carga o en la realización continua del procedimiento de la presente invención, después de algún tiempo, una disminu-

25.

ción de su actividad y selectividad. Por esta razón puede ser ventajoso agregarle a un catalizador ya empleado, antes de su utilización de nuevo, nuevamente azufre y/o compuesto de azufre. En la realización continua del procedimiento de la presente invención es en este caso ventajoso agregarle reducidas

30.

cantidades de azufre y/o compuesto de azufre, en forma conti-



421137

nua, como anteriormente se ha descrito.

Los catalizadores de la presente invención mantienen también después de un uso repetido en el procedimiento de la presente invención y en la realización continua del procedimiento de la presente invención su efecto durante un tiempo más largo.

- 5.
- La cantidad del catalizador de la presente invención no es una magnitud crítica para el procedimiento de la presente invención. Se puede variar entre amplios límites.
- 10.
- Por lo general asciende, en el caso de los sulfuros o polisulfuros de hierro, cobalto o níquel, a un 0,5 a 20 % en peso, preferentemente un 1 - 10 % en peso referido al producto de partida empleado. Al utilizar un catalizador aplicado sobre un soporte se emplea una cantidad correspondientemente mayor
- 15.
- de catalizador sobre soporte, por lo general, un 5 - 30 % en peso, preferentemente un 10 a 20 % en peso referido al producto de partida empleado.

- En el caso de los catalizadores que contienen metales nobles del grupo VIII y azufre y/o compuestos de azufre,
- 20.
- asciende la cantidad del catalizador por lo general a un 0,1 a 2 % en peso referido al producto de partida empleado. Al emplear un catalizador aplicado sobre un soporte se emplea una cantidad de catalizador sobre el soporte correspondientemente mayor, por lo general aproximadamente un 1 a 20 % en peso, referido al producto de partida empleado.
- 25.

- El procedimiento de la presente invención se efectúa generalmente a temperaturas de unos 100 hasta unos 350°C, preferentemente entre unos 180 y 330°C. Debido a la presión de vapor de los compuestos a hidrogenar y el disolvente en caso dado empleado a estas temperaturas, se trabaja conveniente-
- 30.



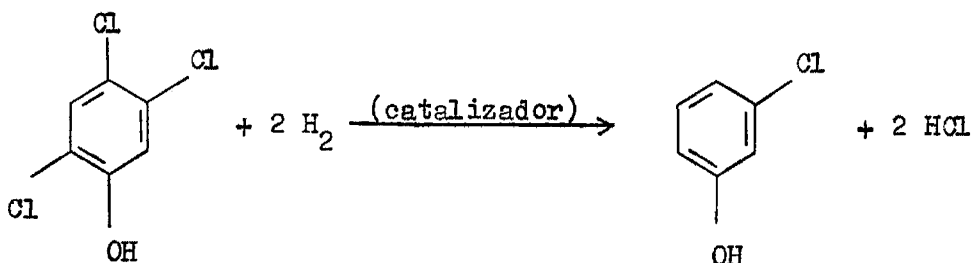
421137

mente bajo presión más elevada. Por lo general se selecciona una presión de hidrógeno entre 20 y 250 atmósferas, preferentemente entre 40 y 220 atmósferas, especialmente entre 50 y 200 atmósferas.

5. El tiempo de reacción depende, por lo general, de la temperatura de reacción en el sentido de que a temperatura de reacción y velocidad más elevada para el mismo rendimiento se necesita un tiempo de reacción más reducido. Debido a esta dependencia no se pueden indicar en general los tiempos de reacción. Al sobrepasarse el tiempo de reacción necesario, sin embargo, no es de temer una deshalogenación indeseada al grupo hidróxi de los átomos de halógeno en la posición m.

10. Por lo general, el procedimiento de la presente invención se efectúa en solución. Como disolventes entran en consideración todos los disolventes inertes bajo las condiciones de reacción. Preferentemente se emplean agua, alcoholes mono y polivalentes, así como mezclas de los disolventes antes mencionados, así como benceno y tolueno y sus mezclas.

15. El procedimiento de la presente invención se puede explicar a base de la siguiente ecuación de reacción para la deshalogenización de 2,4,5-triclorofenol al 3-clorofenol.



Como en la reacción según la presente invención se



421137

- forma hidrógeno halogenado, por lo general se agrega, convenientemente antes de la reacción, a la mezcla de partida una base como aceptor de hidrógeno halogenado. Para ello se emplean las bases usuales adecuadas como aceptores de hidrógeno halogenado.
5. Con preferencia se emplean aminas terciarias, anilinas y piridinas, así como los hidróxidos, carbonatos, hidrógeno-carbonatos y acetatos de los metales alcalinos, especialmente del sodio y potasio y de los metales alcalino-térreos, especialmente el hidróxido de calcio. La cantidad de la base empleada se selecciona por lo general de manera que por cada átomo de halógeno en el compuesto de partida, que no se encuentre en la posición 3 ó 5 con relación al grupo hidróxi, se emplee un equivalente de base. Sin embargo, también se puede emplear un exceso de base por encima de esta proporción. Por lo general se efectúa el procedimiento presentando en un autoclave el producto de partida, el disolvente y el aceptor de hidrógeno halogenado, se agrega el catalizador y, después de cerrar el autoclave, se sustituye el aire por nitrógeno. A continuación se sustituye el nitrógeno por hidrógeno y el autoclave se pone entonces bajo la presión de hidrógeno seleccionada y a la temperatura seleccionada se realiza la reacción.
- 10.
- 15.
- 20.

- Terminada la reacción se disuelve o bien se mantiene en solución el 3-halógeno- o bien 3,5-dihalógenofenol mediante adición de hidróxido alcalino como fenolato y el catalizador se separa, por ejemplo, por filtración. La elaboración de la solución libre de catalizador se efectúa en forma en sí conocida, por ejemplo, por acidificación con un ácido mineral, por ejemplo, ácido clorhídrico concentrado, agitación del 3-halógeno- o bien 3,5-dihalógenofenol con un disolvente orgánico, por ejemplo, cloruro metilénico, y ulterior elaboración de la
- 25.
- 30.



fase orgánica, por ejemplo, por destilación fraccionada.

El procedimiento de la presente invención se puede efectuar tanto en forma discontinua como también continua.

Aquí puede ser especialmente ventajosa la realización continua

5. del procedimiento de la presente invención. El desarrollo de los aparatos para ello necesarios como procedimiento del lecho de catalizador fijo o del lecho de catalizador fluido, al igual que la necesaria alimentación continua de los productos de partida y productos auxiliares, así como el aislamiento continuo del producto de reacción de la mezcla de reacción, son posibles según el actual estado de la técnica y en sí conocido (véase, por ejemplo, DT-PS 948.784).

10. La ventaja sorprendente del procedimiento de la presente invención consiste en que hace posible la deshalogenización selectiva de fenoles correspondientemente más halogenados a 3-halógeno- ó bien 3,5-dihalógenofenol, en forma sencilla, mediante hidrogenación catalítica.

15. Otra ventaja del procedimiento de la presente invención es que como productos de partida también se pueden emplear mezclas con fenoles halogenados en los cuales ningún halógeno se encuentra en la posición 3 ó 5 con relación al grupo hidróxi.

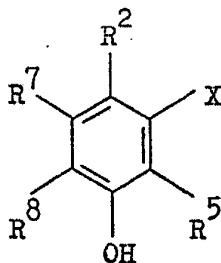
20. Estos compuestos se deshalogenizan en el procedimiento de la presente invención a fenol, que se puede separar fácilmente por destilación. Por el contrario la separación de los correspondientes halogenofenoles de los compuestos de la fórmula general de arriba con R=OH resulta complicado y lento. (Véase por ejemplo DAS 1.543.367).

25. Los 3-halógeno- y 3,5-dihalógenofenoles, que se pueden obtener según el procedimiento de la presente invención

421137



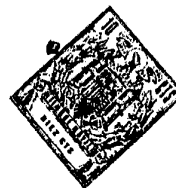
corresponden a la fórmula general



(II)

en la que X significa halógeno, R⁵, R⁶, R⁷, y R⁸ independientes entre sí, significan hidrógeno, un resto alquilo, aralquilo, arilo, alcoxi, ariloxi o alquilmercapto, donde como mínimo uno de los restos R⁵, R⁶ y R⁸ significa hidrógeno y donde el resto R⁷ también puede significar un grupo hidroxil y, en el caso de los 3,5-dihalógenofenoles, representa exclusivamente un átomo de halógeno.

- 5.
10. Como halógeno-fenoles que se pueden obtener según el procedimiento de la presente invención sean mencionados como ejemplo: 3-bromo-fenol, 3-clorofenol, 3,5-dicloro-fenol, 5-cloro-o-cresol, 5-cloro-m-cresol, 3-bromo-p-cresol, 3-cloro-p-cresol, 3,5-dicloro-p-cresol, 3-bromo-p-cresol, 3,5-dibromo-p-cresol, 5-cloro-3,4-xilenol, 5-bromo-3,4-xilenol, 3-bromo-2,6-xilenol, 3,5-dibromo-2,6-xilenol, 3-bromo-2,5-xilenol, 3-cloro-4-etil-fenol, 3-cloro-4-propil-fenol, 3-cloro-4-terc.-butil-fenol, 5-cloro-resorcina, 3-cloro-2-benzil-fenol, 2,2'-dihidroxi-6,6'-dicloro-difenilmetano, 4-cloro-2-hidroxi-difenilo,
- 15.
20. 4,4'-dihidroxi-2,6,2',6'-tetracloro-difenilo, 3-cloro-guaiacol, 5-cloro-guaiacol, 3,5-dicloro-guaiacol, 5-cloro-3-metoxifenol, 3-cloro-4-metoxifenol, 3,5-dicloro-4-metoxifenol, 3-cloro-2-fenoxifenol, 5-cloro-2-fenoxifenol, 3,5-dicloro-2-fe



421137

noxi-fenol, 5-cloro-3-fenoxi-fenol, 3-cloro-4-fenoxi-fenol, 3,5-dicloro-4-fenoxi-fenol, 3-cloro-4-metilmercapto-fenol, 3, 5-dicloro-4-metilmercapto-fenol.

- Los 3-halógeno- y 3,5-dihalógeno-fenoles son productos intermedios conocidos y se emplean especialmente para la obtención de agentes protectores de las plantas (DT-PS 921.870, 1.116.656, 814.152).
- 5.

Ejemplos

A) Obtención de los catalizadores.

10. Ejemplos 1 a 5 (obtención de los catalizadores según a)).

10 g de carbón activo se presentan en 200 cc de agua. a 80°C se introduce primeramente bajo agitación una sal de Fe, Co, ó Ni disuelta en 30 cc de agua o una mezcla de estas sales. Mediante goteado de Na₂S ó bien Na₂S₃, disueltos en 30 cc de agua, se precipita entonces en sulfuro o bien poli sulfuro del metal. Terminada la adición se sigue agitando aún durante 30 minutos a 80°C. A continuación se separa el catalizador por succión y se lava con agua hasta estar libre de sulfuro.

- 15.
20. Si el catalizador se ha de emplear en disolventes apróticos entonces se secará éste durante unas 12 horas a 80°C y 250 Torr.

Tabla I

Ejemplo No.	Catalizador de 10 g de carbón activo y:
1	4,2 g de CoSO ₄ . 7 H ₂ O 2,1 g de Na ₂ S . 3 H ₂ O



421137

Ejemplo No.	Catalizador de 10 g de carbón activo y:
2	4,2 g de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ Na_2S_3 de 2,1 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ y 1 g de S
3	25,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 12,0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
4	4,2 g de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 8,4 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 6,0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
5	11,6 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 12,0 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Ejemplos 6 - 29

Obtención de catalizadores según (b).

Ejemplos 6 a 17.

5. 10 g de un metal noble-carbón activo aproximadamente al 5 % en peso (= 0,005 moles de metal) se introducen en la solución de una cantidad 3 veces molar de una sal metálica hidrosoluble, referido a la cantidad de metal noble, en 200 cc de agua y bajo agitación se calienta a 80°C. Bajo atmósfera
10. de gas protector (nitrógeno) se goten lentamente 2 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (= 0,015 moles de S) disueltos en 300 cc de agua. Terminada la adición se sigue agitando durante otros 30 minutos a



421137

80°C. A continuación se separa el catalizador por succión y se lava bien con agua destilada hasta que está libre de sulfuro.

5. En la tabla a continuación se dan ejemplos individuales para la obtención del catalizador según las instrucciones generales arriba mencionadas; en la columna 1, se indica el número del ejemplo, en la columna 2, el metal noble del metal noble-carbón activo y en la columna 3, la cantidad y clase de la sal metálica arriba mencionada:

10.

Tabla II

Ejemplo No.	Metal noble	Sal metálica
6	Pd	4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
7	Pd	4,2 g de $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
8	Pd	3,6 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
9	Pd	3,0 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
10	Pd	5,7 g de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
11	Pd	2,56 g de AgNO_3
12	Pd	3,75 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
13	Pd	3 g de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	Pt	4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
15	Pt	2,56 g de AgNO_3
16	Ru	4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
17	Rh	4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$



421137

Ejemplo 18

Análogo al ejemplo 6 - 17 se introduce 10 g de un paladio-carbón activo aproximadamente al 5 % en peso (= 0,005 moles de paladio) en la solución de 4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 200 cc de agua y bajo agitación se calienta a 80°C. A continuación se separa el catalizador por succión y se lava bien con agua destilada hasta estar libre de sulfuro.

Ejemplos 19 - 26.

Los ejemplos siguientes indican la obtención de catalizadores que se efectúa mediante simple combinación de metales nobles y azufre o compuestos de azufre, pudiéndose reunir ambos componentes tanto antes de la adición a la sustancia a hacer hidrógenada o a su solución, así como también en estas sustancia o solución. Para este efecto se agregan en cada caso 10 g de un metal noble-carbón activo aproximadamente al 5 % en peso (= 0,005 moles por metal), la cantidad de azufre o bien compuesto de azufre indicada en la tabla 3 a continuación (correspondientes a 0,015 moles de azufre).

En la tabla se indican el número de ejemplo, el metal noble del metal noble-carbón activo, la cantidad y la clase del compuesto de azufre.

Tabla III

Ejemplo No.	Metal noble	g	azufre o bien compuesto de azufre
19	Pd	2,6	Sb_2S_3
20	Pd	1,0	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



421137

Ejemplo No.	Metal noble	g	azufre o bien compuesto de azufre
21	Pd	1,08	CaS
22	Pd	0,5	S'
23	Pd	1,15	CS ₂
24	Pd	1,25	NaS . C ₂ H ₅
25	Pd	2,53	AgS . C ₂ H ₅
26	Pt	1,0	Na ₂ S . 3 H ₂ O

Ejemplo 27

5. En una solución de 4,2 g de FeSO₄ . 7 H₂O en 200 cc de agua se introducen 10 g de un sulfuro de paladio-carbón activo aproximadamente al 5 % y bajo agitación se calienta a 80°C. Bajo atmósfera de gas protector (Nitrógeno) se gotea lentamente una solución de 2 g de Na₂S . 3 H₂O en 30 cc de agua. Terminada la adición se sigue agitando durante 30 minutos a 80°C. A continuación se separa el catalizador por succión y se lava bien con agua destilada hasta estar libre de sulfuro.
- 10.

Ejemplo 28

15. En una solución de 4,2 g de FeSO₄ . 7 H₂O en 200 cc de agua se introducen 10 g de un sulfuro de platino-carbón activo aproximadamente al 5 % y bajo agitación se calienta a 80°C. Bajo atmósfera de gas protector (nitrógeno) se gotea lentamente una solución de 2 g de Na₂S . 3 H₂O en 30 cc de



421137

agua. Terminada la adición se sigue agitando aún durante 30 minutos a 80°C. A continuación se separa el catalizador por succión y se lava bien con agua destilada hasta estar libre de sulfuro.

5. Ejemplo 29

En una solución de 4,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 200 cc de agua se introducen 10 g de un óxido de paladio-carbón activo, aproximadamente al 5 %, y bajo agitación se calienta a 80°C. Bajo atmósfera de gas protector (nitrógeno) se gotéa

10. lentamente una solución de 2 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en 30 cc de agua. Terminada la adición se sigue agitando durante 30 minutos a 80°C. A continuación se separa el catalizador por succión y se lava bien con agua destilada hasta estar libre de sulfuro.

15. B) Ejemplos de procedimiento.

Ejemplo 30

20. En un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad (equipado con un mecanismo agitador) se introducen 81 g de 2,5-dicloro-fenol (0,5 moles), 22 g de NaOH (0,55 moles) y 300 cc de agua. Se agregan 10 g de catalizador de CoS obtenido según el ejemplo 1.

25. El autoclave se cierra, el aire se expulsa con nitrógeno y a continuación el nitrógeno se sustituye por hidrógeno. Se calienta a continuación a 250°C y se hidrogena durante 60 minutos bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas.

30. Terminada la hidrogenación se le agregan a la mezcla de reacción 30 cc de lejía sódica concentrada (aproximadamente 0,5 moles). La mezcla de reacción se agita brevemente con fuerza y el catalizador se separa por succión de la mezcla de reacción líquida. El catalizador se lava con 300 a 400 cc de agua ca-



421137

liente (aprox. 60 a 70°C).

La solución de reacción que se obtiene como filtrado se enfría y a temperatura ambiente se acidifica con 70 cc de ácido clorhídrico concentrado (aprox. 0,8 moles de HCl).

5. La mezcla acuosa se agita con unos 150 cc de cloruro metilénico en varias porciones. Las fases orgánicas obtenidas se reúnen y se secan sobre NaSO_4 .

10. A continuación se separa el disolvente (cloruro metilénico) por destilación y el residuo líquido que queda se destila a unos 100°C/10 mm Hg. El rendimiento asciende a un 96 % de la teoría.

Ejemplo 31

15. Se procedió como descrito en el ejemplo 30, pero con la excepción de que se empleó como catalizador el catalizador de CoS/FeS obtenido según el ejemplo 4. El rendimiento ascendió a un 93 % de la teoría.

En la tabla IV a continuación se indican los análisis de los productos en bruto determinados por cromatografía de gas y los rendimientos de ello derivados.

20.

Tabla IV

Ejemplo No.	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
		% 3-CP	% 2,5-DCP	% P	% 2-CP
30	96	97,18	-	2,40	0,07
31	93	97,78	-	2,21	-



421137

En la tabla IV anterior y en las tablas a continuación se han empleado para representar los resultados de los análisis las siguientes abreviaciones:

- P = fenol
- 5. 3-CP = 3-clorofenol
- 2-CP = 2-clorofenol
- 2,5-DCP = 2,5-diclorofenol
- 2,4-DCP = 2,4-diclorofenol
- 3,4-DCP = 3,4-diclorofenol
- 10. 3,5-DCP = 3,5-diclorofenol

Ejemplos 32 a 35

- Según el modo de trabajo en el ejemplo 30 se hidrogenan 81 g de una mezcla de diclorofenol (74,4 % de 2,5-diclorofenol, 9,1 % de 3,4-diclorofenol, 14,9 % de 2,4-diclorofenol), 22 g de NaOH y 300 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante los tiempos y temperaturas indicadas en la tabla a continuación. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. En la tabla V a continuación se indica el análisis determinado por cromatografía de gas y los rendimientos de ello derivado.
- 15.
 - 20.

Tabla V

Ejemplo No.	Catalizador según el ejemplo No.	Tiempo Min.	Temperatura °C	Rendimiento % de la teoría	Análisis		
					% 3-CP	% 2,5-DCP	% P
32	1	45	280	82,5	85,27	0,08	13,89



421137

Ejemplo No.	Catalizador según el ejemplo No.	Tiempo Min.	Temperatura °C	Rendimiento % de la teoría	Análisis		
					%3-CP	%2,5-DCP	%P
33	2	45	280	83,5	88,07	0,03	11,44
34	3	45	300	66,0	84,36	-	15,63
35	4	45	280	82,5	80,05	0,54	13,60

Ejemplo 36

5. Análogo al ejemplo 30 se hidrogenan 133 g (0,5 moles) de pentacloro-fenol en una solución de 105 g (1 mol) de Na_2CO_3 en 220 cc de agua con el catalizador obtenido según el ejemplo 4 durante 25 minutos a 260°C y 150 atmósferas de presión de hidrógeno. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30.

10. En la tabla a continuación se indica el análisis determinado por cromatografía de gas del producto en bruto y el rendimiento derivado del mismo.

Tabla VI

Ejemplo No.	Catalizador según el ejemplo No.	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
			% 3,5-DCP	% 3-CP	% 4-CP	% 2,4-DCP
36	4	80,5	84,89	3,92	5,63	2,61



421137

Ejemplo 37

Análogo al ejemplo 30 se hidrogenan 40 g de tetracloro-p-cresol, 26 g de NaOHCO_3 en 240 cc de agua con una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 90 minutos a 200°C. Como catalizador se emplea un contacto de CoS/FeS según el ejemplo 4.

La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. Se obtienen 29 g de producto en bruto que se compone en un 79 % de 3,5-dicloro-p-cresol, lo que corresponde a un rendimiento de un 68 % de la teoría. Punto de fusión 97 - 98°C (recristalizado en ligroína).

Ejemplo 38

Análogo al ejemplo 30 se hidrogenan 25 g de tetracloro-o-cresol 14,5 g de sosa, 10 g de catalizador de CoS según el ejemplo 1 y 100 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 45 minutos a 230°C. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. Se obtienen así 15,5 g de producto en bruto que se compone de un 77 % de 3,5-dicloro-o-cresol, lo que corresponde a un rendimiento de 67 % de la teoría. Punto de fusión 87 - 89 °C (recristalizado en ligroína).

Ejemplo 39

Análogo al ejemplo 30 se hidrogenan 20 g de 2,3,6-tricloro-4-terc.-butil-fenol, 4 g de NaOH y 5 g de Na_2CO_3 en 150 cc de agua con 10 g del catalizador de CoS obtenido según el ejemplo 1, durante 60 minutos a 240°C y una presión de 200 atmósferas de hidrógeno. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. Se obtienen así 13,5 g del producto en bruto que se compone en un 85 % de 3-cloro-4-terc.-butil-fenol, lo que corresponde a un rendimiento de 79 % de la teo-



421137

ría. Punto de fusión 65 - 66°C (recristalizado en éter de petróleo).

Ejemplo 40

5. Análogo al ejemplo 30 se hidrogenan 20 g de tetracloro-p-metoxi-fenol, 13 g de NaHCO_3 , 10 g de catalizador de CoS/FeS según el ejemplo 4 y 240 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 200°C. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. Se obtienen 15 g de producto en bruto que se componen de un 92,12 %
10. de 3,5-dicloro-4-metoxi-fenol, lo que corresponde a un rendimiento del 94 % de la teoría.

Punto de fusión 121 - 122°C (recristalizado en clorobutano).

Ejemplo 41

15. 40 g (0,087 moles) de 4,4'-dihidroxi-octacloro-difenilo se hidrogenan en una solución de 29 g (0,35 moles) de NaHCO_3 y 300 cc de agua con un catalizador de CoS/FeS del ejemplo 4, durante 40 minutos a 270°C y una presión de hidrógeno de 150 atmósferas. La elaboración se efectúa como descrito
20. en el diisopropiléter. Se obtiene 18,6 g de 4,4'-dihidroxi-2,6,2',6'-tetraclorodifenilo (65 % de la teoría).

Punto de fusión 186 a 187°C.

Ejemplo 42

25. En un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad (autoclave provisto de agitador) se introducen 60 g de 2,4-bis-(dimetilamino-metil)-3,6-dicloro-fenol, 10 g de un catalizador de CoS según el ejemplo 1 y 350 cc de tolueno. El autoclave se cierra, el aire se expulsa con nitrógeno y a continuación se expulsa el nitrógeno con hidrógeno. Seguidamente
30. se calienta a 200°C y se hidrogena durante 60 minutos bajo una



- 28 - 421137

5. presión de hidrógeno de 200 atmósferas. Terminada la hidrogenación se separa el catalizador por succión, la solución de tolueno se lava con unos 300 cc de HCl 2-n y a continuación se seca con Na_2SO_4 . El disolvente se extrae y el residuo que queda se destila. Se obtienen así 25 g de producto en bruto que se compone en un 84 % de 2,4-difenil-3-cloro-fenol, lo que corresponde a un rendimiento del 78 % de la teoría.

Punto de fusión 67 a 68°C (recristalizado en éter de petróleo).

10. Ejemplo 43

15. En un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad (autoclave provisto de agitador), se introducen 41 g de 2,2'-dihidroxi-3,5,6,3',5',6'-hexacloro-difenilmetano (hexaclorofeno), 33 g de piridina, 13 g de catalizador de CoS según el ejemplo 1 y 300 cc de tolueno. El autoclave se cierra y el aire se expulsa con nitrógeno y a continuación se expulsa el nitrógeno con hidrógeno. Se calienta seguidamente a 280°C y se hidrogena bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 280°C. Terminada la hidrogenación se separa el contacto por succión, la solución toluénica se lava con unos 300 cc de HCl 2-n y a continuación se seca con Na_2SO_4 . El disolvente se separa por destilación. Se obtienen así 24 g de producto en bruto que se compone en un 82,17 % de 2,2'-dihidroxi-6,6'-dicloro-difenilmetano, lo que corresponde a un rendimiento del 73 % de la teoría.

20. Punto de fusión 176 a 178°C (recristalizado en tolueno).

Ejemplo 44

30. Análogo al ejemplo 30, se hidrogenan 41 g de 2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenol, 18 g de NaHCO_3 , 10 g de un cata



421137

lizador de CoS según el ejemplo 1 y 240 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 200°C.

5. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. Se obtienen así 25,6 de producto en bruto que se compone en un 71,3 % de 3-cloro-4-metilmercapto-fenol, lo que corresponde a un rendimiento del 54 % de la teoría.

Punto de fusión 59 - 60°C, (recristalizado en ciclohexano).

10. Ejemplo 45

Análogo al ejemplo 43 se hidrogenan 22,5 g de 5,6,8-tricloro-1,3-benzo-dioxano, 15 g de piridina, 10 g de un catalizador de CoS según el ejemplo 1 y 200 g de tolueno bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos

15. a 280°C.

La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 43. Se obtienen así 8,4 g de producto en bruto que se compone en un 82,9 % de 3-cloro-o-cresol, lo que corresponde a un rendimiento del 53 % de la teoría.

20. Punto de fusión: 84°C (recristalizado en ligroína).
Ejemplo 46

Análogo al ejemplo 30, se hidrogenan 34,2 g de 4,5-dicloro-2-fenoxi-fenol, 10 g de NaHCO_3 , 10 g de un catalizador de CoS según el ejemplo 1 y 300 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 90 minutos a 250°C

- 25.

La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 30. Se obtienen 24,5 g de producto en bruto que se compone en un 65 % de 5-cloro-2-fenoxi-fenol del punto de ebullición 130 - 133°C/1 Torr y un 18 % de 4,5-dicloro-2-fenoxi-fenol sin reaccionar; el rendimiento asciende por lo tanto a un

- 30.



421137

63,5 o bien 54 % de la teoría, referido al producto reaccionado o bien al producto de partida empleado.

Ejemplo 47

5. En un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad (autoclave provisto de agitador) se introducen 81 g de 2,5-diclorofenol (0,5 moles), 22 g de NaOH (0,55 moles) y 240 cc de agua. Se agregan 10 g del catalizador obtenido según el ejemplo 6.
10. El autoclave se cierra; el aire se expulsa con nitrógeno y a continuación se expulsa el nitrógeno con hidrógeno. Se calienta a continuación a 260°C y se hidrogena durante 15 minutos bajo una presión de hidrógeno de unas 40 - 60 atmósferas. Terminada la hidrogenación se le agregan a la mezcla de reacción 30 cc de lejía sódica concentrada ($\sim 0,5$ moles). La
15. mezcla de reacción se agita breve y fuertemente y el catalizador se separa por succión de la mezcla de reacción líquida. El catalizador se lava con 300 a 400 cc de agua caliente (unos 60 a 70°C) y se pueden volver a emplear a continuación. La solución de reacción obtenida como filtrado se enfría y a temperatura ambiente se acidifica con 70 cc de ácido clorhídrico
20. concentrado ($\sim 0,8$ moles de HCl). La mezcla acuosa se agita con unos 150 cc de cloruro metilénico en varias porciones. Las fases orgánicas obtenidas se reúnen y se secan sobre Na_2SO_4 .
25. A continuación se separa por destilación del disolvente (cloruro metilénico) y el residuo líquido que queda se destila a unos 100°C/10 mm Hg. Se obtienen 61,5 g de 3-clorofenol (= 96,4 % de la teoría). El análisis cromatográfico de gas dió:
30. 99,36 % de 3-cloro-fenol,



421137

0,08 % de 2,5-dicloro-fenol,
0,55 % de fenol.

Ejemplos 48 a 68.

5. En la tabla VII a continuación se reflejan los resultados de los ejemplos 46 a 68 que se realizaron análogo al ejemplo 47 pero modificando el tiempo de hidrogenación y la temperatura de hidrogenación.

Tabla VII

Ejemplo No.	Tiempo Min.	Temp. °C	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
				% 3-CP	% 2,5-DCP	% P	% 2-CP
48	30	230.	79	82,7	17,0	0,20	0,10
49	30	240	85	94,5	5,1	0,33	0,08
50	30	250	90	99,2	0,09	0,68	-
51	30	260	90	99,2	0,17	0,65	-
52	60	220	73	79,6	20,1	0,12	0,07
53	60	230	90	98,1	1,2	0,48	0,03
54	60	240	92	98,4	0,39	0,74	-
10. 55	60	250	91	97,9	0,31	1,31	0,43
56	60	260	87	98,8	-	1,24	-
57	120	200	73	82,3	16,7	0,40	0,49
58	120	210	91	96,1	2,5	0,23	0,03
59	120	220	92	98,8	0,59	0,53	0,02
60	120	230	88	96,5	0,07	3,4	-
61	120	240	88	96,2	0,98	1,4	-
62	120	250	86	97,0	0,02	1,6	0,41



421137

Ejemplo No.	Tiempo Min.	Temp. °C	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
				% 3-CP	% 2,5-DCP	% P	% 2-CP
63	120	260	87	97,2	0,30	2,5	-
64	240	220	91	98,7	0,10	1,15	-
65	240	230	85	96,9	0,15	2,9	-
66	240	240	89	96,3	-	3,7	-
67	240	250	85	94,4	-	5,6	-
68	240	260	76	90,2	-	9,8	-

Ejemplos 69 - 71

- Según el modo de trabajo en el ejemplo 47 se hidrogenan 81 g de 2,5-dicloro-fenol, 22 g de NaOH y una mezcla de
5. 120 cc de agua y 120 cc de metanol bajo una presión de hidrógeno de 80 - 90 atmósferas durante 120 minutos a la temperatura indicada en la tabla 8 a continuación. Terminada la hidrogenación y separación del catalizador se separa de la mezcla de reacción el metanol por destilación. La ulterior elaboración
10. de la solución acuosa se efectúa como descrito en el ejemplo 47. En la tabla VIII a continuación se han resumido los resultados obtenidos.

Tabla VIII



421137

Ejemplo No.	Tiempo Min.	Temper. °C	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
				% 3-CP	% 2,5-DCP	% P	% 2-CP
69	120	210	83	85,2	13,4	0,34	0,07
70	120	220	87,5	96,8	2,8	0,45	0,04
71	120	230	94	98,9	0,4	0,60	0,02

En cada caso se emplearon 10 g del catalizador según el ejemplo 6.

Ejemplo 72 - 74

5. Según el ejemplo 47 se introducen 81 g de 2,5-dicloro-fenol y 240 cc de agua en el autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad, pero se agregan las diferentes cantidades de hidróxido de sodio indicadas en la tabla 9 a continuación. Se hidrogena durante 120 minutos a 230°C y bajo una
10. presión de hidrógeno de 80 - 90 atmósferas. Terminada la hidrogenación se le agregan a la mezcla de reacción 30 cc de lejía sódica concentrada y la mezcla de reacción se agita brevemente y fuertemente. Después se separa el catalizador por filtración de la mezcla de reacción líquida y se lava con 300 - 400
15. cc de agua caliente (unos 60 - 70°C); este se puede volver a emplear a continuación.

- La solución de reacción obtenida como filtrado se enfría y se acidifica a temperatura ambiente con 70 cc de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla acuosa se agita en unos
20. 150 cc de cloruro metilénico en varias porciones. Las fases



421137

orgánicas obtenidas se purifican y se secan sobre Na_2SO_4 . A continuación se separa el disolvente por destilación y el residuo que queda se destila a unos $100^\circ\text{C}/10$ mm Hg. En la tabla 9 a continuación se indican:

5. El número del ejemplo, la cantidad de hidróxido sódico empleado, los rendimientos obtenidos, así como la composición del producto de reacción según análisis cromatográfico de gas.

Tabla IX

Ejemplo No.	NaOH g	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
			% 3-CP	% 2,5-DCP	% P	% 2-CP
72	30,0	91,5	94,8	1,6	3,5	0,05
73	22,0	93	96,5	0,07	3,4	0
74	18,0	92	93,7	5,2	0,95	0,20

10.

Se emplearon en cada caso 10 g de catalizador según el ejemplo 6.

Ejemplos 75 - 97

15.

En estos ejemplos se hidrogenaron, en cada caso, 81 g de 2,5-dicloro-fenol y 22 g de NaOH en una mezcla de 120 cc de agua y 120 cc de glicol a 230°C . Como catalizador se emplearon, en cada caso, 10 g de uno de los catalizadores obtenidos según los ejemplos 6 a 29. El tiempo de hidrogenación seleccionado en cada caso se indica en la tabla a continuación.

421137



La elaboración de la solución glicólico-acuosa, se efectuó como descrito en el ejemplo 47. Los resultados de los ejemplos se han resumido en la tabla a continuación.

Tabla X

Ejemplo No.	Catalizador según ejemplo No.	Tiempo Min.	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
				% 3-CP	% 2,5-CP	% P	% 2-CP
75	6	120	89,5	99,1	0,50	0,38	0,22
76	7	120	88	93,3	0,08	5,14	0,07
77	8	120	65	74,3	5,8	15,0	-
78	9	120	65	74,5	6,2	13,2	6,0
79	10	120	80	84,4	15,2	0,23	0,10
80	11	70	88	98,1	0,80	0,83	0,07
81	12	120	88	99,1	0,10	0,73	-
82	13	120	83	90,0	2,0	5,7	0,60
83	14	90	90	98,5	1,33	-	-
84	16	120	78	87,0	2,8	9,9	0,21
85	17	90	93	96,4	2,5	1,0	0,13
86	18	120	85	99,3	0,54	0,19	-
87	19	120	87	94,8	4,4	0,40	0,10
88	20	120	80	98,0	0,10	1,9	0,03
89	21	120	91	98,4	0,03	1,6	-
90	22	80	93	98,4	0,60	0,70	-
91	23	60	89	98,5	0,56	0,25	-
92	24	120	80	90,7	0,46	7,1	0,41
93	25	120	93,5	98,4	0,03	0,5	-

5.



421137

Ejemplo No.	Catalizador según ejemplo No.	Tiempo Min.	Rendimiento % de la teoría	Análisis			
				% 3-CP	% 2,5-CP	% P	% 2-CP
94	26	120	90	99,6	0,02	0,35	-
95	27	120	84	92,5	3,6	3,5	0,40
96	28	120	91,5	99,7	0,08	0,2	-
97	29	120	86,5	98,3	Spur	1,7	-

Ejemplo 98

5. Análogo al ejemplo 47 se introducen en un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad 98,7 g (0,5 moles) de 2,4,5-tricloro-fenol, 22 g (0,55 moles) de NaOH y 40 g (0,4 moles) de Na₂CO₃, 240 cc de agua y el contacto preparado según el ejemplo 6. Se hidrogena durante 2 horas a 230°C y 60 atmósferas de hidrógeno. Terminada la hidrogenación se elabora la solución acuosa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 57 g de destilado de la siguiente composición:

2-cloro-fenol 0,01 %
 fenol 1,23 %
 2,5-dicloro-fenol 0,02 %
 3-cloro-fenol 98,24 %

15. El rendimiento en 3-cloro-fenol así obtenido corresponde a un 87 % de la teoría.

Ejemplo 99

Análogo al ejemplo 47, se introducen en un auto-



421137

clave de hidrogenación 0,7 litros de capacidad, 52 g (0,3 moles) de 2,5-dibromo-fenol, 25 g (0,3 moles) de NaHCO_3 y 300 cc de agua así como 10 g del catalizador preparado según el ejemplo 15. Se hidrogena durante 1 y media horas a 190°C y 150 atmósferas de hidrógeno.

5.

Terminada la hidrogenación se le agregan a la mezcla de reacción 30 cc de lejía sódica concentrada, se agita breve y fuertemente y a continuación se separa por filtración del catalizador. El filtrado se enfría y se acidifica con 90 cc de ácido clorhídrico concentrado. Esta mezcla acuosa se agita en total con unos 150 cc de cloruro metilénico en varias porciones. Las fases orgánicas se separan en cada caso, se reúnen y se secan sobre Na_2SO_4 . De la fase orgánica secada se separa por destilación el cloruro metilénico y el residuo líquido que queda se destila en vacío a unos $110^\circ\text{C}/10$ mm Hg. Se obtiene 34,0 g de destilado de la siguiente composición:

10.

15.

2-bromo-fenol	0,39 %
fenol	4,31 %
2,5-dibromo-fenol	0,04 %
3-bromo-fenol	95,25 %

20.

El rendimiento en 3-bromo-fenol corresponde al 91 % de la teoría.

Ejemplo 100

55 g (0,15 moles) de 2,3,6-tribromo-4-cloro-fenol, 42 g (0,5 moles) de NaHCO_3 y 300 cc de agua se introducen, con 10 g del catalizador obtenido según el ejemplo 15, en un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad y se hidrogena análogo al ejemplo 47 a 200°C y 150 atmósferas de presión de hidrógeno durante 1 y media hora. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 17 g de desti

25.

30.



421137

lado de la composición:

fenol	23,2 %
4-cloro-fenol	9,1 %
3-bromo-fenol	67,95 %

5. Ejemplo 101

Análogo al ejemplo 47 se hidrogenan 133 g (0,5 moles) de pentacloro-fenol en una solución de 105 g (1 mol) de Na_2CO_3 en 220 cc de agua con el catalizador preparado según el ejemplo 6 durante 5 minutos a 260°C y 150 atmósferas de presión de hidrógeno.

10.

La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtiene 67 g de destilado de la siguiente composición:

2-cloro-fenol	0,27 %
fenol	0,31 %
2,4-diclorofenol	0,46 %
3-cloro-fenol	10,94 %
3,5-dicloro-fenol	88,02 %

15.

El rendimiento en 3,5-dicloro-fenol aislado por destilación asciende a un 75 % de la teoría.

20.

Ejemplo 102

Análogo al ejemplo 47 se introducen 59 g (0,33 moles) de 3,4-dicloro-6-metil-fenol, 15 g de (0,375 moles) NaOH y 300 cc de agua, con el catalizador preparado según el ejemplo 6, en un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad y se hidrogena durante 30 minutos a 150°C y 100 atmósferas de presión de hidrógeno. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 43 g de destilado de la composición:

25.

2-cresol	1,41 % en peso.
----------	-----------------

30.



421137

3-cloro-6-metil-fenol 98,59 % en peso.

En rendimiento en 3-cloro-6-metil-fenol corresponde al 90 % de la teoría; Punto de fusión: 73 - 74°C (ligroína).

5. Ejemplo 103

Análogo al ejemplo 47 se hidrogenan 35,5 g (0,16 moles) de 2,5-dicloro-4-terc.-butil-fenol con 7,1 g (0,18 moles) de NaOH en 300 cc de agua con el catalizador preparado según el ejemplo 6 durante 30 minutos a 240°C y 100 atmósferas de presión de hidrógeno. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 25,5 g de destilado de la composición:

	4-terc.-butil-fenol	12 %
	3-cloro-4-terc.-butil-fenol	83,3 %
15.	2,5-dicloro-4-terc.-butil-fenol	4,7 %

El rendimiento en 3-cloro-4-terc.-butil-fenol asciende a un 72 % de la teoría. Punto de fusión: 65 - 66°C (éter de petróleo).

Ejemplo 104

20. En un autoclave de hidrogenación de 0,7 litros de capacidad (autoclave provisto de agitador) se introducen 60 g de 2,4-bis-(dimetilamino-metil)-3,6-dicloro-fenol, 10 g del catalizador del ejemplo 15 y 300 cc de tolueno. El autoclave se cierra, el aire se expulsa con nitrógeno y a continuación
25. se expulsa el nitrógeno con hidrógeno. Se calienta a continuación a 200°C y se hidrogena durante 60 minutos bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas. Terminada la hidrogenación se separa el contacto por succión, la solución toluénica se lava con aproximadamente 300 cc de HCO 2-n y a continuación
30. se seca con Na₂SO₄. El disolvente se separa por destilación



421137

y el residuo que queda se destila. Se obtienen 32,5 g de producto en bruto que se compone en un 92,47 % de 2,4-dimetil-3-cloro-fenol, lo que corresponde a un rendimiento de un 89 % de la teoría. Punto de fusión : 67 - 68°C (éter de petróleo).

5. Ejemplo 105

Análogo al ejemplo 47 se hidrogenan 60 g de 2,4-bis-(dimetilaminometil-2,6- dicloro-fenol, 10 g del catalizador del ejemplo 6 y 300 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 150°C. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 24,7 g de producto en bruto que se compone en un 81,39 % de 2,4-dimetil-3-cloro-fenol, lo que corresponde a un rendimiento del 59,5 % de la teoría.

10.

Ejemplo 106

Análogo al ejemplo 104 se hidrogenan 38 g de 2-(dimetilaminometil)-3,4,6-tricloro-fenol, 12 g de piridina, 10 g del catalizador del ejemplo 6 y 300 cc de tolueno bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 250°C. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 104. Se obtienen 16 g de producto en bruto que se compone en un 98,08 % de 3-cloro-o-cresol, lo que corresponde a un rendimiento de 76 % de la teoría. Punto de fusión : 84°C. (ligroína).

15.

20.

Ejemplo 107

Análogo al ejemplo 104 se hidrogenan 22,5 g de 5,6,8,-tricloro-1,3-benzodioxano, 15 g de piridina, 6,2 g de catalizador del ejemplo 15 y 200 cc de tolueno bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 280°C. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 104. Se obtienen 10 g de producto en bruto que se compone en un 85,37 % de 3-cloro-o-cresol, lo que corresponde a un rendimiento de

25.

30.

421137



63,5 % de la teoría. Punto de fusión: 84°C. (ligroína).

Ejemplo 108

5. Análogo al ejemplo 47, se hidrogenan 20 g de tetracloro-guaiacol, 13 g de NaHCO_3 , 5 g del catalizador del ejemplo 15 y 240 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 30 minutos a 200°C. La elaboración se efectúa como en el ejemplo 47. Se obtienen 13,5 g de producto en bruto que se compone en un 74 % de 3,5-dicloro-guaiacol, lo que corresponde a un rendimiento de 68 % de la teoría. Punto de fusión: 59 - 60 (éster de petróleo).

10.

Ejemplo 109

15. Análogo al ejemplo 47 se hidrogenan 34 g de 4,5-dicloro-2-fenoxi-fenol, 9 g de NaHCO_3 , 10 g del catalizador del ejemplo 15 y 300 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 90 minutos a 230°C. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 26 g de producto en bruto que se compone en un 84,5 % de 5-cloro-2-fenoxi-fenol, lo que corresponde a un rendimiento de un 74 % de la teoría. p.eb₁: 130 - 133°C.

20.

Ejemplo 110

25. 32 g (0,13 moles) de tetracloro-resorcina se hidrogenan en una solución de 42 g (0,5 moles) de NaHCO_3 y 300 cc de agua con el catalizador obtenido según el ejemplo 15 durante 1 1/2 horas a 180°C y 150 atmósferas de presión de hidrógeno. La solución de reacción se evapora hasta sequedad después de separar el catalizador por filtración. El residuo sólido se sublima y da 7 g (27 % de la teoría) de 5-cloro-resorcina pura. p.f. 115 - 116°C.

30.

Ejemplo 111

40 g de (0,087 moles) 4,4'-dihidroxi-octacloro-di-

421137



- fenil se hidrogenan en una solución de 29 g (0,35 moles) de NaHCO_3 y 300 cc de agua con el catalizador obtenido según el ejemplo 6, durante 10 minutos a 270°C y una presión de hidrógeno de 150 atmósferas. La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. El residuo que queda se recristaliza en diisopropiléter. Se obtienen 21,5 g de 4,4'-dihidroxi-2,6,2',6'-tetracloro-difenilo (75 % de la teoría). p.f.: $186 - 187^\circ\text{C}$.

Ejemplo 112

10. Análogo al ejemplo 47 se hidrogenan 42 g de 2,5-dicloro-4-metilmercapto-fenol, 18 g de NaHCO_3 , 10 g de catalizador del ejemplo 10 y 240 cc de agua bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 75 minutos a 200°C . La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 47. Se obtienen 33,2 g de producto en bruto.

El producto en bruto se compone en un 78,7 %. lo que corresponde a un rendimiento de la teoría de 67,5 %, de 3-cloro-4-metilmercapto-fenol que, después de recristalizar el ciclohexano tiene el punto de fusión 59 a 60°C .

20. Ejemplo 113

25. Análogo al ejemplo 104 se hidrogenan 41 g de 2,2'-dihidroxi-3,5,6,3',5',6'-hexacloro-difenilmetano (hexaclorofenol), 33 g de piridina, 5 g de un catalizador del ejemplo 6 y 300 cc de tolueno bajo una presión de hidrógeno de 200 atmósferas durante 60 minutos a 230°C . La elaboración se efectúa como descrito en el ejemplo 104. Se obtienen 18 g de producto en bruto.

30. El producto en bruto se compone en un 81,3 %, lo que corresponde a un rendimiento del 55 % de la teoría, de 2,2'-dihidroxi-6,6'-dicloro-difenil-metano, que después de re-



421137

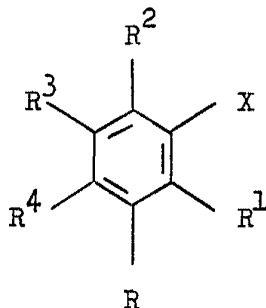
cristalizar en tolueno, tienen un punto de fusión 176 a 180°C.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

5. 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con los Nos. P 22 59 433.8 de fecha 5 de Diciembre de 1.972, 10. P 23 44 925.4 de fecha 6 de septiembre de 1.973 y P 23 44 926.5 de fecha 6 de Septiembre de 1.973, acogiéndose 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 PARA LA OBTENCIÓN DE 3-HALOGENO- y 3,5-DIHALOGENO-FENOLES"; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de 3-halógeno- y 3,5-dihalógeno-fenoles, a partir de compuestos de mayor halogenación, caracterizado porque compuestos de halógeno de 20. fórmula general



(I)

en la que X significa halógeno; R¹, R², R³ y R⁴, independien-



421137

- tes entre sí, significan hidrógeno, halógeno, un resto alquilo aralquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilmercapto o dialquilaminometilo, estando como mínimo uno de los restos R^1 , R^2 ó R^4 por un átomo de halógeno y donde el resto R^3 también puede significar un grupo hidróxilo y, en el caso de la obtención de 3, 5-dihalógeno-fenoles, representa exclusivamente un átomo de halógeno; R significa OH ó R junto con R^1 puede significar el resto $-O-CH_2-O-CH_2-$, estando el átomo de oxígeno del fenol representado por R, significando entonces X, R^2 , R^3 y R^4 independientes entre sí hidrógeno, halógeno o un resto alquilo y significando como mínimo uno de los restos X ó R^3 y como mínimo uno de los restos R^2 ó R^4 un átomo de halógeno; se hacen reaccionar, a temperatura y presión elevadas, con hidrógeno, en presencia de sulfuros o bien polisulfuros de los metales Fe, Co, Ni ó una mezcla de estos sulfuros o polisulfuros metálicos aplicados en caso dado sobre soportes, como catalizadores, o en presencia de catalizadores conteniendo metales nobles del grupo VIII del sistema periódico y azufre y/o compuestos de azufre aplicados sobre soportes.
5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los sulfuros de los metales Fe, Co y Ni.
10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los polisulfuros de los metales Fe, Co y Ni.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una mezcla de los sulfuros o bien polisulfuros de los metales Fe, Co y Ni.
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los metales nobles del grupo VIII
25. 30.

421137



del sistema periódico en forma de sus metales, óxidos o sulfuros.

5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque como metales nobles se emplean los elementos paladio y platino.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque se emplea un catalizador que contiene paladio-carbón activo y sulfuro de hierro (II).

10. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque para la obtención de 4,4'-dihidroxi-2,6-2',6'-tetraclorodifenilo, se emplea como producto de partida el 4,4'-dihidroxi-octacloro-difenilo.

15. 9. Procedimiento para la obtención de 3-halógeno- y 3,5-dihalógeno-fenoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 45 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAR. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MUDRY
p. p. Firmados L. Gasta Forastades