

436573

24 ABR. 1975

P.- 59.981

DOW CASE No.
15.645-F

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO7C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 2030 Abbott Road, Midland, Michigan,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CLORAR UN COMPUESTO
AROMATICO" (Clase Internacional CO7B, CO7D)

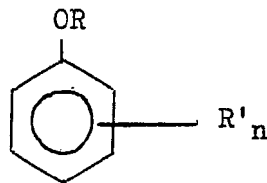
- 1 -

14-4-75

Esta invención se refiere a un procedimiento para clorar un compuesto aromático.

Es conocido clorar compuestos aromáticos, tales como el fenol, con cloruro de sulfurilo sólo y en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts tal como $AlCl_3$. Se ha encontrado ahora un procedimiento con el que puede lograrse una velocidad de reacción aumentada y selectividad mejorada, por ejemplo, para la cloración del fenol tanto en posición orto como para, dando un alto rendimiento de 2,4-diclorofenol, o para la cloración de fenoles sustituidos en la posición para.

Según esta invención, se proporciona un procedimiento para clorar un compuesto aromático que corresponde a la fórmula



donde R es H, fenilo, alcohilo o carboxialcohilo; R' es alcohilo, fenilo, alcohilfenilo, fenalcohilo o halógeno en posición orto ó meta; y n es 0-2, haciendo reaccionar el compuesto aromático con cloruro de sulfurilo, caracterizado por efectuar la reacción en pre

sencia de una sal metálica y un compuesto de azufre como catalizadores, donde la sal metálica es un halogenuro o fenóxido de antimonio, aluminio, hierro, estaño, titanio ó zinc, y donde el compuesto de azufre es tiofeno, p-ditiano, sulfuro de difenilo, tiantreno, sulfuro de dibencilo, sulfuro de polifenileno, disulfuro de difenilo, tiofenol, dibenzotiofeno, sulfuro de pentametileno, cualquiera de los cuales puede estar sustituido por alcoholo, alcoxi, fenilo o halógeno; o disulfuro de carbono.

Las demás condiciones de la reacción no son críticas, y en general se efectúa de acuerdo con técnicas y condiciones conocidas para clorar con cloruro de sulfurilo.

Se prefieren los componentes de halogenuro de metal o de fenóxido de metal derivados del antimonio, aluminio, hierro y estaño por su alta selectividad. Los catalizadores derivados del aluminio y el hierro se prefieren especialmente por su disponibilidad en el comercio y su alta selectividad. Los halogenuros de estos metales, y especialmente los cloruros, son de la mayor importancia en la reacción.

De los compuestos de azufre se prefieren el tiofeno, p-ditiano, sulfuro de difenilo,

5 tiantreno, sulfuro de dibencilo, poli(sulfuro de fenileno), disulfuro de difenilo, y tiofenol, prefiriéndose especialmente el tiofeno, p-ditiano, sulfuro de difenilo y tiantreno por su alta selectividad y la rapidez de la reacción.

10 Cualquiera de los compuestos orgánicos de azufre divalente puede contener sustituyentes, tales como un alcohol o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono, fenilo, o halógeno, que no perjudique de modo importante la efectividad de la reacción. Los sustituyentes preferidos sobre los co-catalizadores de azufre son los sustituyentes hidrocarbonados de hasta 6 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de co-catalizadores de azufre sustituidos adecuados incluyen: el triclorotiofeno, 15 sulfuro de bifenil-fenilo, politiofeno, sulfuro de bromofenil-fenilo, metiltiofenol, sulfuro de di-(p-clorobencilo), sulfuro de 2-etilpentametileno, bromo-p-ditiano, bromotiantreno, disulfuro de bifenil-difenilo, clorodibenzotiofeno, sulfuro de metoxidifenilo, y compuestos similares. 20

25 Por regla general, la concentración de la sal metálica puede variar ampliamente, pero en la práctica preferida de la invención la concentración es desde 0,1 a 10% en peso con respecto al com-

5 puesto aromático. No obstante, cantidades superiores al 5% aportan poca mejora adicional. La concentración del compuesto de azufre es usualmente de desde 0,02 a 10% en peso con respecto al compuesto aromático, prefiriéndose de 0,05 a 2% en peso.

10 El compuesto aromático clorado en la invención puede ser, adecuadamente, cualquier compuesto de la fórmula empírica indicada anteriormente. Se prefieren en especial el fenol, éter difenílico y los alcoholfenoles en los que el grupo alcoholo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, siendo de especial interés la dicloración de fenol y la monocloración de o-cresol.

15 Las condiciones de temperatura y presión de la reacción pueden variar ampliamente según se cloren diferentes sustratos aromáticos. Es preferible efectuar la reacción en fase líquida, en general a una temperatura inferior a 100°C, pero en algunos casos se requieren temperaturas superiores para mantener la fase líquida. Aunque la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, la selectividad de la distribución de isómeros tiende a disminuir a medida que se emplean temperaturas superiores. Como consecuencia, se prefieren especialmente las temperaturas en el intervalo de desde 10°

20

25

a 60°C cuando la selectividad es importante. Usualmente, la reacción se efectúa a presión atmosférica, pero a temperaturas superiores puede necesitarse presión para mantener la fase líquida.

5 Opcionalmente pueden emplearse disolventes. Los disolventes adecuados incluyen los descritos por Campbell y Shields en Tetrahedron 21 (2), 221 (1965), pero se prefiere efectuar la reacción en ausencia de disolvente.

10 La invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplos 1-34 y Ejemplos Comparativos A-E

15 Se efectuó la reacción de un mol de o-cresol con un mol de cloruro de sulfurilo en experimentos en paralelo, para determinar el efecto de diferentes co-catalizadores en la velocidad y selectividad de la cloración. El o-cresol se colocó en
20 un reactor, se mantuvo a la temperatura indicada en las tablas, y se añadió continuamente cloruro de sulfurilo a esta temperatura durante el tiempo que se indica en las tablas. Después de la adición, la mezcla de reacción se calentó para eliminar el gas disuelto, y el producto obtenido se analizó por cromatografía.

tografía en fase vapor. En todos los ejemplos la reacción se efectuó en presencia de 1 g del catalizador de azufre orgánico y 1 g de catalizador metálico.

5 En la Tabla I se muestran ejemplos comparativos de o-cresol y cloruro de sulfurilo o cloro en presencia ó ausencia de catalizadores. En la Tabla II se muestra la reacción de o-cresol y cloruro de sulfurilo en presencia de catalizadores de azufre divalente y $AlCl_3$ según esta invención. En la Tabla III se muestra la reacción de o-cresol y cloruro de sulfurilo en presencia de diversos catalizadores de sales metálicas y sulfuro de difenilo. En la Tabla IV se muestra el efecto de los sustituyentes sobre el sulfuro de difenilo en la reacción de cloruro de sulfurilo con q-cresol. En la Tabla V se muestra la reacción de diversos fenoles sustituidos. En la Tabla VI se muestra la cloración de diversos éteres. En todas las Tablas, el análisis del producto bajo el epígrafe $4Cl/6Cl$ es la cantidad de producto monoclorado que está sustituido en para- dividida por la cantidad del producto monoclorado que está sustituido en orto-.

10

15

20

25

TABLA I

Ejemplos comparativos de reacción de o-cresol con
cloruro de sulfuro

Ejemplo	Catalizador	Tiempo, h	Temperatura °C.	Análisis del producto, % en peso		
				o-cresol	4Cl/6Cl	Dicloro
A	Ninguno	2	15	10,25	5,54	1,28
B	1,0 g. AlCl ₃	2	15	16,15	8,64	0,75
C	1,0 g. AlCl ₃ 1,0 g. S ₂ Cl ₂	2,67	15	3,11	5,46	2,11
D	1,0 g. AlCl ₃ 1,0 g. SCl ₂	2,5	15	6,48	5,57	1,41
E*	1,0 g. AlCl ₃ 1,0 g. S ₂ S	2	35	0,18	5,53	21,87

*Reacción efectuada haciendo burbujear Cl₂ a través de la mezcla de reacción hasta que hubo reaccionado esencialmente todo el o-cresol.

TABLA II

Reacción de o-cresol con cloruro de sulfuro de azufre en presencia de
1,0 g de catalizador de azufre y 1,0 g de $AlCl_3$

Ejemplo	Catalizador de azufre	Tiempo, h.	Temperatura, °C	Análisis del producto, % en peso		
				O-cresol	$\frac{4Cl}{6Cl}$ Dicloro	
1	Tiofeno	2	15	2,92	21,43	0,57
2	p-ditiano	2	15	1,93	20,28	0,54
3*	Sulfuro de difenilo	2,5	15	0,03	18,91	4,65
4	Tiantreno	3	20	4,12	18,08	10,00
5	Sulfuro de dibencilo	2,0	15	10,66	15,72	0,73
6*	Polí(sulfuro de fenileno)	3,0	20	0,09	11,58	3,10
7	Disulfuro de difenilo	3,0	18	3,13	11,67	0,26
8	Tiofenol	3,5	17	2,61	11,07	0,96
9	Dibenzotiofeno	2,0	15	8,76	9,81	1,30
10	Sulfuro de pentametileno	2,0	15	5,27	9,87	0,88
11	Disulfuro de carbono	3,0	40	17,71	9,46	0,00

* Reaccionaron 1,05 moles de cloruro de sulfuro de azufre.

TABLA III

Reacción de o-cresol con cloruro de sulfuro de presencia
de sulfuro de difenilo y catalizador metálico

Ejemplo	Catalizador metálico	Tiempo, h.	Temperatura °C.	Análisis de producto, % en peso		
				o-cresol	4Cl/6Cl	Dicloro
12	SbCl ₃	2,5	18	4,51	19,44	0,22
13*	AlCl ₃	3,0	14	0,00	21,58	6,76
14	Al(O \emptyset) ₃	3,0	15	3,75	18,57	0,34
15	FeCl ₃	2,0	18	3,10	18,26	1,64
16	FeBr ₃	2,0	15	2,81	17,42	0,89
17	SnCl ₄	3,0	20	2,10	15,76	1,98
18	TiCl ₄	2,5	18	4,91	11,38	2,07
19	ZnCl ₂	3,0	15	4,23	10,82	1,31

* Reaccionaron 1,1 moles de cloruro de sulfuro de difenilo.

TABLA IV

Reacción de o-cresol con cloruro de sulfurilo en presencia de un sulfuro de difenilo sustituido y $AlCl_3$ a 26,5°C.

Ejemplo	Catalizador de azufre	Tiempo, hr.	Análisis de producto, % en peso		
			o-cresol	$4Cl/6Cl$	Dicloro
20	(p-CH ₃ Ø) ₂ S	5,3	5,07	18,88	2,04
21	pCH ₃ ØSØ	5,5	10,65	18,31	10,95
22	p-CH ₃ OØSØ	4,5	12,79	16,19	0,53
23	p-ClØSØ	5,0	3,25	13,67	2,13
24	(p-ClØ) ₂ S	5,0	3,36	10,10	0,91

TABLA V

Cloración de un mol de diversos fenoles sustituidos con cloruro de sulfuro en presencia de 0,1 g de $FeCl_3$ y 0,2 g de sulfuro de difenilo a 15-20°C durante 2 horas.

Ejemplo	Fenol sustituido	Análisis del producto, % en peso	
		Sin reaccionar	4Cl/6Cl Dicloro
25	m-metil	2,3	7,5
26	o-etil	0,5	16,23
27	o-n-propil	1,3	15,4
28	o-isopropil	0,4	8,7
29	o-sec-butil	1,3	14,2
30	o-terc-butil	0,3	3,4
31	o-ciclohexil	2,4	6,65

14-4-75

TABLA VI

Monocloración de un mol de diversos éteres con cloruro de sulfurilo en presencia de 0,2 g de $FeCl_3$ y 0,1 g de sulfuro de difenilo a 15-20°C durante 2 horas.

<u>Ejemplo</u>	<u>Eter</u>	<u>Análisis de producto, % en peso</u>		
		<u>Sin reaccionar</u>	<u>4Cl/6Cl</u>	<u>Dicloro</u>
32	Anisol	2,6	8,1	0,3
33	o-metilanisol	1,4	26,3	0
34	Eter difenílico	13,0	10,1	11,7

1
3
1

Ejemplo 35 - Cloración de fenol con FeCl₃-Sulfuro de difenilo

De la misma manera indicada anteriormente,

5 5 moles de fenol se hicieron reaccionar con 10,5 moles de cloruro de sulfurilo en presencia de 1 g de sulfuro de difenilo y 1,5 g de FeCl₃. El cloruro de sulfurilo se añadió continuamente a una temperatura de aproximadamente 25°C durante 1,75 horas. Al cabo

10 de 3/4 horas una muestra mostró que la distribución de productos, en tanto por ciento en peso, era: 1,7% de fenol, 8,5% de 2-clorofenol, 89,5% de 4-clorofenol y 0,3% de 2,4-diclorofenol, para una proporción de isómero 4- a 2- de 10,5. Al cabo de 1,75 horas a 25°C,

15 la mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 85°C durante 0,25 horas, y se recuperaron 819,9 g de producto, que contenía, según análisis: 97,3% de 2,4-diclorofenol, 0,4% de 2,6-diclorofenol y 2,0% de 2,4,6-triclorofenol, para una proporción de isómeros 2,4- a 2,6- de

20 más de 200. En un experimento comparativo empleando cloración directa de fenol con cloro en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, la proporción de isómeros 2,4- a 2,6- era de 11,5. En ausencia de activador de azufre, sólo se obtuvo 4% de diclorofenoles con 2,1

25 moles de cloruro de sulfurilo en presencia de 2% de

FeCl_3 durante 24 horas a 40-45°C.

Ejemplo 36 - Cloración de o-clorofenol

5 Del mismo modo explicado anteriormente,
un mol de 2-clorofenol se cloró con un mol de cloru-
ro de sulfurilo en presencia de 0,2 g de sulfuro de di-
fenilo y 0,3 g de FeCl_3 . El cloruro de sulfurilo se
añadió durante 2,5 horas a 35°C, y después de calentar
10 a 85°C durante 1,0 hora, se recuperaron 163,2 g de pro-
ducto, que contenía, según análisis: 1,6% de 2-cloro-
fenol, 94,0% de 2,4-diclorofenol, 4,2% de 2,6-dicloro-
fenol y 0,2% de 2,4,6-triclorofenol, para una propor-
ción de isómeros 2,4- a 2,6- de 22,4.

15

Ejemplo 37 - Cloración de éter difenílico

De modo similar al de los ejemplos anterio-
res, 0,2 moles de éter difenílico se hicieron reaccio-
nar con 0,4 moles de cloruro de sulfurilo, en presen-
20 cia de 1 g de sulfuro de difenilo y 1 g de AlCl_3 . El
cloruro de sulfurilo se añadió al éter difenílico con-
tinuamente durante 45 minutos, a una temperatura de
22° a 30°C. La mezcla se mantuvo después a 70°C du-
25 rante una hora y se recuperaron 45 g de producto, que

contenían, según análisis: 3% de éter monoclorodifenílico, 19,8% de éter 2,4'-diclorodifenílico y 77,2% de éter 4,4'-diclorodifenílico, para una proporción de isómeros 4,4'- a 2,4'- de 3,9.

5

Ejemplo 38 - Cloración de 3,5-xilenol

De modo similar a los ejemplos anteriores, se introdujeron en un reactor 490 g (4,0 moles) de 3,5-xilenol, 4,0 g de sulfuro de difenilo, y 4,0 g de FeCl_3 .
10 A esta mezcla de reacción se le añadieron lentamente, a lo largo de 2,5 horas, 540 g (4,0 moles) de cloruro de sulfurilo. El producto final contenía, según análisis, 1,9% en peso de 3,5-xilenol, 2,4% de 2-cloro-3,5-xilenol y 89,9% de 4-cloro-3,5-xilenol.
15

Ejemplo 39 - Cloración de ácido o-toluiloxiacético

De modo similar a los ejemplos anteriores, se añadieron a un reactor 20,8 g (0,125 moles) de ácido o-toluiloxiacético en 60 g de ácido acético glacial, 5 gotas de sulfuro de difenilo y 0,1 g de FeCl_3 . A esta mezcla de reacción se le añadieron lentamente 16,9 g (0,125 moles) de cloruro de sulfurilo durante una hora y 20 minutos. El producto obtenido pesaba 25,8 g y
20
25

tenía un punto de fusión de 111-113°C. Se analizó que el producto contenía, en peso: 2,5% de ácido o-toluiloxiacético, 90,8% de ácido 4-cloro-o-toluiloxiacético, 5,8% de ácido 6-cloro-o-toluiloxiacético y 0,2% de ácido 4,6-dicloro-o-toluiloxiacético. La proporción de 4-cloro a 6-cloro era de 15,6.

10

REIVINDICACIONES

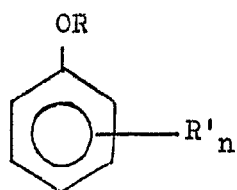
15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para clorar un compuesto aromático que corresponde a la fórmula

25



- 17 -

14-4-75

donde R es H, fenilo, alcoholo o carboxialcoholo; R' es alcoholo, fenilo, alcoholfenilo, fenalcoholo o halógeno en posición orto ó meta; y n es 0-2, haciendo reaccionar el compuesto aromático con cloruro de sulfurilo, caracterizado por efectuar la reacción en presencia de una sal metálica y un compuesto de azufre como catalizadores, donde la sal metálica es un halogenuro ó un fenóxido de antimonio, aluminio, hierro, estaño, titanio o zinc, y donde el compuesto de azufre es tiofeno, p-ditiano, sulfuro de difenilo, tiantreno, sulfuro de dibencilo, poli (sulfuro de fenileno), disulfuro de difenilo, tiofenol, dibenzotiofeno, sulfuro de pentametileno, cualquiera de los cuales puede estar sustituido por alcoholo, alcoxi, fenilo o halógeno; o disulfuro de carbono.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto aromático es fenol, éter difenílico o un alcoholfenol que tiene un grupo alcoholo de 1 a 6 átomos de carbono.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se hace reaccionar o-cresol para formar 4-cloro-o-cresol.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se hace reaccionar fenol para formar p-clorofenol ó 2,4-diclorofenol.

5 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la sal metálica está presente en una cantidad de desde 0,1 a 10 por ciento en peso, basado en el peso del compuesto aromático.

10 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el compuesto de azufre está presente en una cantidad de desde 0,02 a 10 por ciento en peso, basado en el peso del compuesto aromático.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la reacción se efectúa en fase líquida.

15 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la reacción se efectúa a una temperatura en el intervalo de desde 10 a 60°C.

20 9ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA CLORAR UN COMPUESTO AROMÁTICO.

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

25

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

Madrid, 24 ABR. 1975

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



5