



ESPAÑA

19	ES	21	NUMERO	10	A1
		21	450336		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			30.7.76		

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
601.218.	1.8.75.	estadounidense.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE CLOROTIANTRENO.

71 SOLICITANTE (S)
HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 189 Niagara Falls, New York 14302, ESTADOS UNIDOS.--

72 INVENTOR (ES)
John C. Graham,

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

1
5
Se hace reaccionar tiantreno en monocloro-tolueno con un exceso de cloro en presencia de un catalizador ácido de Lewis para dar una mezcla de clorotiantrenos, cuyo principal componente es el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. Por recristalización de la mezcla de clorotiantrenos en un disolvente adecuado, como tetrahidrofurano, se obtiene 2,3,7,8-tetraclorotiantreno con una pureza superior al 90 %.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

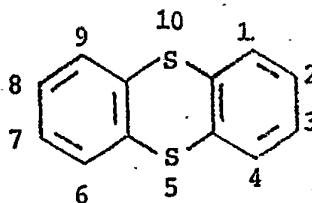
10
15
20
Esta invención se refiere a la manufactura de clorotiantrenos y en especial a la manufactura de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, en forma esencialmente pura o como componente de una mezcla de clorotiantrenos. Los clorotiantrenos, especialmente el compuesto 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, son útiles como catalizadores de cloración del núcleo del tolueno, que digiren a la posición para. Otros detalles relativos a los clorotiantrenos, especialmente al 2,3,7,8-tetraclorotiantreno y al uso de los mismos como catalizadores de cloración pueden encontrarse en nuestra solicitud de patente copendiente núm. de serie. , presentada el

25
30
, cuya descripción se incorpora aquí por referencia. La preparación de tiantreno y diversos derivados del mismo, incluidos los tiantrenos halogenados, es conocida en la técnica. Se sabe, por ejemplo, como preparar derivados halogenados como 1-cloro-, 2-cloro-, 2,7-dicloro-, 2-bromo-, 2,6-dibromo y similares a partir de tiantreno directamente o a partir de otras materias primas por vías indirectas. La preparación de 2,3,7,8-tetrabromotiantreno por reacción de bromo y tiantreno ha sido descrita por Gilman y colaboradores, J. Org. Chem., 23 (1958), pág. 313-314. De acuerdo con

1 el método de Gilman y colaboradores, se hace reaccionar bromo directamente con tiantreno, el producto se trata con ácido acético glacial y la suspensión resultante se calienta a reflujo durante 16 horas, se trata con una solución
5 diluida de tiosulfato sódico, se filtra, se lava con agua y se seca. El producto crudo resultante se recristaliza dos veces en xileno con un rendimiento final del 41 %. En la literatura referida a los derivados halogenados del tiantreno se ha insistido en las preparaciones de laboratorio. Se ha
10 prestado poca o ninguna atención a la puesta a punto de procedimientos prácticos para la producción comercial de tiantrenos halogenados. Además, la preparación del compuesto 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, a la que se dirige un aspecto de esta invención, no está descrita en la técnica anterior.

15 Por consiguiente, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la manufactura de clorotiantrenos que es directo y sencillo y fácilmente adaptable a las operaciones comerciales a gran escala. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la manufactura de mezclas
20 de clorotiantrenos cuyo componente principal es el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. Otro objeto es proporcionar un método de preparación del compuesto 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. Todavía otro objeto es proporcionar nuevas y útiles composiciones que contienen mezclas de clorotiantreno cuyo componente principal es el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.
25

Los compuestos de tiantreno preparados de acuerdo con esta invención se describen aquí siguiendo el actual sistema del Chemical Abstracts, donde la numeración de las posiciones de los anillos es la siguiente:
30



COMPENDIO DE LA INVENCION

Hemos encontrado que pueden prepararse mezclas de clorotiantrenos, que contienen como uno de sus componentes 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de cloro con tiantreno en monoclorotolueno, en presencia de un catalizador ácido de Lewis. El procedimiento es sencillo y directo y fácilmente adaptable a la producción comercial en gran escala, ya sea en forma continua o discontinua. La reacción de cloración puede ser efectuada, por ejemplo, haciendo borbotear cloro gaseoso a través de la solución de tiantreno en monoclorotolueno, preferiblemente con agitación.

En el procedimiento de esta invención puede emplearse una amplia variedad de catalizadores ácidos de Lewis conocidos. Los catalizadores adecuados para este fin son, por ejemplo, compuestos de antimonio, plomo, hierro, molibdeno y aluminio, tales como los haluros, oxihaluros, óxidos, sulfuros, sulfatos, ácidos, carbonilos o formas elementales de estos elementos y mezclas de estos compuestos. Son típicos de los catalizadores que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención el cloruro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, trióxido de antimonio, tetróxido de antimonio, pentóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, oxiclорuro de antimonio, sulfuro de antimonio, molibdeno-carbonilo, sulfuro de plomo, cloruro férrico, clo-

1 ruro ferroso, sulfato ferroso, óxido férrico, sulfuro ferro-
so, disulfuro de hierro, hierro metálico y similares. Los
catalizadores ácidos de Lewis preferidos son los sulfuros,
5 óxidos y cloruros de antimonio o hierro. La cantidad de ca-
talizador puede variar considerablemente pero de preferen-
cia está comprendida entre 1,0 y 2,5 % en peso aproximada-
mente, calculado sobre la cantidad de tiantreno.

10 En la cloración del tiantreno de acuerdo con el proce-
dimiento de esta invención, la sustitución por cloro se pro-
duce preferentemente en las posiciones para del anillo de
tiantreno con respecto a los átomos de azufre, es decir,
en las posiciones 2, 3, 7 y 8. Así, las mezclas de clorotian-
treno preparadas pueden ser predominantemente mezclas de
15 2-cloro-, 2,7-dicloro-, 2,3,7-tricloro-, 2,3,8-tricloro- y
2,3,7,8-tetraclorotiantreno, de acuerdo con el grado de clo-
ración, no produciéndose nada o muy poca sustitución por clo-
ro en las posiciones peri, es decir, en las posiciones 1, 4,
6 y 9, hasta que la cloración se lleva al grado requerido
para la formación de hexaclorotiantrenos y clorotiantrenos
20 superiores.

25 Un aspecto importante de esta invención reside en el uso
de monoclorotolueno como disolvente del medio de la reacción
de cloración. Los expertos en la técnica observarán que el
disolvente propiamente dicho, es decir, el monoclorotolueno,
es susceptible de reaccionar con el cloro en las condiciones
de reacción antes descritas. Por lo tanto, una parte del clo-
ro que entra en el medio de reacción es consumido por el di-
solvente para formar diclorotolueno. Típicamente, en el pro-
cedimiento de esta invención, alrededor del 10 al 50 % del mo-
30 noclorotolueno se convierte en diclorotolueno. En un intento

1 de evitar la aparente desventaja de un disolvente que reac-
ciona con el cloro, se han probado otros diversos disolven-
tes, especialmente disolventes más clorados como CCl_4 ,
5 CHCl_3 y similares. Se ha encontrado sorprendentemente que
cuando se emplean estos otros disolventes no se produce nada
o muy poco de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. Por otra parte,
cuando se emplea monoclorotolueno como disolvente, se consi-
guen rendimientos relativamente altos del 2,3,7,8-tetracloro-
tiantreno deseado.

10 El disolvente monoclorotolueno puede ser orto-, meta- o
para-clorotolueno o una mezcla de éstos. La cantidad de tian-
treno presente en el medio de reacción puede variar consi-
derablemente y puede encontrarse en fase soluble o, a mayo-
res concentraciones, en forma de suspensión, agitándose duran-
15 te la reacción de cloración. Se prefiere que el tiantreno se
encuentre en la fase soluble:

Debido a la susceptibilidad del disolvente a la clora-
ción, se prefiere emplear un exceso de cloro para conseguir
altos rendimientos de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. Lo mejor
20 es que la cantidad de cloro suministrada a la reacción se
encuentra en un exceso de alrededor del 50 al 100 % sobre la
cantidad estequiométrica, basado en la conversión del tian-
treno en tetraclorotiantreno. Bajo estas condiciones, pueden
recuperarse los clorotiantrenos con rendimientos superiores
25 al 50 %, calculados sobre el tiantreno de partida, estando
presente el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno en proporciones de
alrededor del 50 al 75 % del clorotiantreno producido. El
clorotiantreno sólido puede ser fácilmente separado de la
mezcla de reacción, por ejemplo por filtración. El producto
30 clorotiantreno disuelto y el disolvente de reacción pueden ser

1 separados convenientemente por métodos conocidos como desti-
lación. Por recristalización del producto en un disolvente
adecuado, como xileno o tetrahidrofurano, puede obtenerse un
2,3,7,8-tetraclorotiantreno con una pureza superior al 90 %.

5 A la presión atmosférica, el procedimiento de esta inven-
ción puede llevarse a cabo dentro de amplios límites de tempe-
raturas que oscilan, por ejemplo, entre temperaturas bajo
cero (escala Celsius) a 150°Celsius o más, estando determi-
nado el límite superior por el punto de ebullición de la mez-
10 cla de reacción. Sin embargo, hemos encontrado que a tempera-
turas más altas, aumenta la cloración de monoclorotolueno a
diclorotolueno. Por consiguiente, se prefiere mantener una
temperatura de reacción comprendida aproximadamente entre 50
y 100°C y todavía mejor entre 55 y 85°C aproximadamente.

15 Aunque se prefiere llevar a cabo el procedimiento a la pre-
sión atmosférica, si se desea pueden emplearse presiones su-
periores e inferiores a la atmosférica.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención pero se
sobreentiende que los detalles específicos dados en los ejem-
plos han sido seleccionados con fines ilustrativos y no se
pretende que limiten la invención. En los ejemplos, salvo in-
dicación en contrario, todas las partes y porcentajes son en
peso y todas las temperaturas en grados Celsius.

25 El siguiente experimento describe la preparación de clo-
rotiantreno por reacción de tiantreno con cloro a 60°C en
presencia de un catalizador de $SbCl_3$, en monoclorotolueno co-
mo disolvente.

EJEMPLO 1

30 En un reactor de tanque agitado, de tipo discontinuo,
se introducen 20 partes de tiantreno disueltas en 142 partes

1 de monoclorotolueno (mezcla comercial de alrededor de 50 %
de orto-clorotolueno y 50 % de para-clorotolueno) junto
con 0,2 partes de $SbCl_3$. Se introduce cloro en la mezcla de
reacción a razón de unas 0,35 partes/minuto durante un pe-
5 riodo de 4 horas. Después se enfría la mezcla y se obtienen
14,5 partes de clorotiantreno con un 68,03 % de 2,3,7,8-te-
traclorotiantreno. Parte de esta muestra se recristaliza en
tetrahidrofurano para producir 95,3 % de 2,3,7,8-tetracloro-
rotiantreno, p.f. 250-255°C. Se recuperan otras 3,7 partes
10 como segunda cosecha de las aguas madres, dando un rendimien-
to total de 19,2 partes de clorotiantreno. Esta segunda cose-
cha tiene un punto de fusión bajo y contiene un 43,25 % del
isómero 2,3,7,8, indicando que la composición es una mezcla
de 2-cloro-, 2,7-dicloro- y otros isómeros con 2,3,7,8-te-
15 traclorotiantreno.

Es evidente para los expertos en la técnica que el man-
tenimiento del producto en la fase soluble puede ser consi-
derablemente ventajoso en la manipulación del material, por
ejemplo, en el transporte a través de conducciones, además
20 de la ventaja de proporcionar el producto en forma disuelta
para su uso posterior. El siguiente ejemplo se refiere a la
preparación de clorotiantreno directamente a partir del tian-
treno en solución en monoclorotolueno y también conservando
el producto resultante en la fase soluble.

25 EJEMPLO 2

En una vasija de reacción se introducen aproximadamente
780 partes de una solución que contiene 25,20 partes de tian-
treno en monoclorotolueno junto con alrededor de 0,2 % de
FeS (tamaño de partícula 50-100 mallas) como catalizador. Se
30 introducen lentamente un total de 57 partes de cloro en la

**POOR
QUALITY**

1
mezcla de reacción mientras la temperatura de la misma se man-
tiene a unos 58°C. El líquido resultante contiene 19 partes
de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, lo que representa un rendi-
5 miento del 46,5 %, calculado sobre el tiantreno de partida.

En la preparación de los clorotiantrenos a partir de
tiantreno por el procedimiento de esta invención, el tiantre-
no ha sido considerado un reactivo limitante y el cloro un
reactivo en exceso. En el siguiente ejemplo, se demuestra que
10 es conveniente un exceso del 50-100 % sobre la cantidad es-
tequiométrica de cloro. Este ejemplo también ilustra el uso
de Sb_2O_3 como catalizador. También indica que unas mayores
temperaturas de reacción aumentan la velocidad de absorción
de cloro.

15 EJEMPLO 3

Parte A

En una vasija de reacción se introduce una solución de
20 partes de tiantreno en 320 partes de monoclorotolueno jun-
to con 0,4 partes de Sb_2O_3 . Para aumentar la absorción de
20 cloro, la temperatura del reactor se mantiene a 75°C. Se in-
troducen en el sistema 26,4 partes (cantidad estequiométri-
ca) de cloro y el análisis de la solución resultante indica
que hay solamente 0,249 partes de tetraclorotiantreno en 100
partes de solución.

25 Parte B

La mezcla de reacción se mantiene a unos 75°C mientras
se agrega un exceso del 100 % de cloro. Después la mezcla
de reacción se enfría y se filtra, dando 7,51 partes de só-
lido y 336,7 partes de filtrado. El análisis del producto
30 sólido indica que contiene 4,08 partes (67,6 %) del isómero
2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

1 El análisis del filtrado indica que contiene 8,56 partes (2,54 %) del isómero 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

Parte C

5 Se repite el procedimiento de la Parte A a excepción de que la cantidad de cloro introducida en la mezcla de reacción es 39,6 partes, representando un exceso del 50 % sobre la cantidad estequiométrica. El producto de reacción está constituido por 3,6 partes de sólido conteniendo 59,31% (2,14 partes) del isómero 2,3,7,8-tetraclorotiantreno y 339,0 partes de filtrado conteniendo 2,11 % (7,16 partes) del isómero.

Parte D

15 Una parte de la mezcla sólida de clorotiantreno de la Parte B, conteniendo 67,62 % del isómero 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, se recristaliza en tetrahidrofurano. El producto resultante, que representa una recuperación neta del 72 % de la porción recristalizada, tiene una pureza del 90,75 % y un punto de fusión de 268-272°C. El análisis RMN también confirma la existencia de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno en estado muy puro.

20 El Ejemplo 4 se refiere al uso de Fe_2O_3 como sistema catalizador para la preparación de clorotiantreno.

EJEMPLO 4

Parte A

25 A una solución de 20 partes de tiantreno en 320 partes de monoclorotolueno se añaden 0,32 partes de Fe_2O_3 . Siguiendo el procedimiento del Ejemplo anterior, se introduce cloro gaseoso y se hace reaccionar en un exceso del 100 % sobre la cantidad estequiométrica para dar 5,9 partes de sólido que
30 contiene 70,12 % del isómero 2,3,7,8-tetraclorotiantreno y

1 344,3 partes de filtrado que contiene 8,85 partes del isóme-
ro, lo que representa un rendimiento total de 14,95 partes
del isómero deseado.

5 Parte B

En un experimento similar, empleando 20 partes de tian-
treno en 444 partes de disolvente monoclorotolueno, se recu-
peran solamente 2,28 partes de sólido conteniendo 65,37 % de
2,3,7,8-tetraclorotiantreno y 447,8 partes de filtrado conte-
niendo 9,29 partes del isómero.

10 Puede verse que la cantidad de disolvente puede ser
ajustada para conseguir una cantidad mayor o menor de produc-
to en la fase soluble. En el ejemplo anterior, cuando la can-
tidad de disolvente se aumenta para llegar a una concentra-
15 ción de alrededor del 5 % de tiantreno (Parte 4 B), un ma-
yor porcentaje del producto 2,3,7,8-tetraclorotiantreno que-
da retenido en la fase soluble.

La muestra de sólido conteniendo 65,37 % de tetracloro-
tiantreno (Parte B) se recristaliza en tetrahidrofurano. El
20 producto recristalizado es 2,3,7,8-tetraclorotiantreno con
una pureza del 93,73 %.

Como se ha descrito anteriormente, el uso de monocloro-
tolueno como disolvente en el procedimiento de esta invención
da lugar a que una parte del reactivo cloro sea consumida por
25 el disolvente, con formación de diclorotolueno. En un intento
de resolver este problema, se han utilizado otros diversos
disolventes, especialmente disolventes más clorados, como
CCl₄ y CHCl₃ en sustitución del monoclorotolueno. Así, en
el Ejemplo 5, se sigue el procedimiento general del ejemplo
30 anterior a excepción de que se emplea CCl₄ como disolvente.

EJEMPLO 5

1 A una solución de 20 partes de tiantreno en 225,3 partes de CCl_4 se añaden 0,2 partes de SbCl_3 . La solución se mantiene a unos 60°C mientras se añaden 48 partes de cloro.
5 El producto de reacción es 5,0 partes de sólido (p.f. $96-99^\circ\text{C}$) que no contiene nada del 2,3,7,8-tetraclorotiantreno deseado.

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 a excepción de que se emplea CHCl_3 en lugar de CCl_4 . No se obtiene nada del 2,3,7,8-tetraclorotiantreno deseado.

El Ejemplo 6 dado a continuación pone de manifiesto el uso de FeCl_3 como catalizador en el procedimiento de esta invención.

EJEMPLO 6

15 A una solución de 20 partes de tiantreno en 444 partes de monoclorotolueno se añaden 0,4 partes de FeCl_3 . La mezcla de reacción se introduce en un reactor agitado de tipo discontinuo y se calienta a 75°C . La temperatura se mantiene a 75°C mientras se borbotea por debajo de la superficie un total de 58,2 partes de cloro, durante un periodo de
20 4,5 horas aproximadamente. Se analiza la solución resultante y se encuentra que contiene alrededor de 15 partes de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

25 Se observará que la descripción anterior y los ejemplos constituyen un método sencillo y eficaz para la producción de clorotiantrenos, especialmente de 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, a escala comercial. La memoria que antecede se destina a ilustrar la invención con ciertas realizaciones preferidas pero se sobreentiende que los detalles aquí descritos
30 pueden ser modificados sin apartarse del espíritu y alcance

1 de la invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la manufactura de clorotiantreno que consiste en hacer reaccionar cloro con tiantreno en monoclorotolueno, en presencia de un catalizador ácido de Lewis.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador presente está seleccionado entre el grupo formado por Sb_2O_3 , $SbCl_3$, FeS , Fe_2O_3 y $FeCl_3$.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la cantidad de cloro es por lo menos alrededor del 50 % de exceso estequiométrico sobre la cantidad teórica requerida para la formación de tetraclorotiantreno.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, que adicionalmente consiste en recuperar el producto clorotiantreno en forma de mezcla de clorotiantrenos cuyo componente principal es el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde se recupera el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno de la mezcla de clorotiantrenos.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la mezcla de clorotiantrenos se recrystaliza en tetrahidrofuran para dar 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el catalizador es $SbCl_3$.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el catalizador es FeS .

9. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde

1 el catalizador es Sb_2O_3 .

10. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el catalizador es Fe_2O_3 .

5 11. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el catalizador es $FeCl_3$.

10 12. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde se introduce cloro en la mezcla de reacción en una cantidad comprendida aproximadamente entre 50 y 100 % de exceso estequiométrico sobre la cantidad teórica requerida para la formación de tetraclorotiantreno.

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA MANUFACTURA DE CLOROTIANTRENO.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 Julio 1.976
BERNARD UNGRIA

20

25

30