



(12) PATENTSCHRIFT A5



616 133

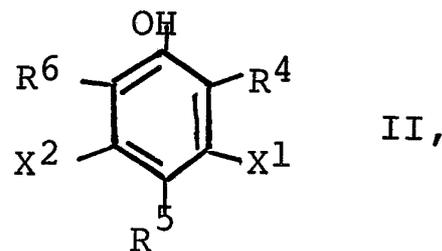
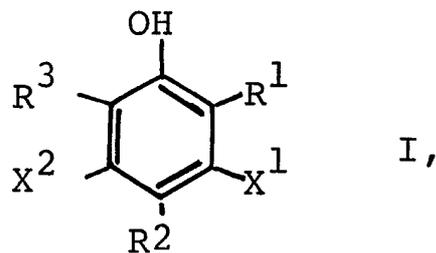
(21) Gesuchsnummer:	10973/75	(73) Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	25.08.1975	(72) Erfinder:	Dr. Karlfried Wedemeyer, Köln (DE) Dr. Wolfgang Kiel, Schildgen (DE) Werner Evertz, Monheim (DE)
(30) Priorität(en):	10.09.1974 DE 2443152	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich
(24) Patent erteilt:	14.03.1980		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	14.03.1980		

(54) Verfahren zur Herstellung von meta-substituierten Halogenphenolen.

(57) Mit Wasserstoff enthalogeniert man selektiv Halogenphenole der Formel I und erhält die entsprechenden Halogen meta-substituierten Phenole der Formel II. Die Bedeutung der Substituenten findet man in Anspruch I.

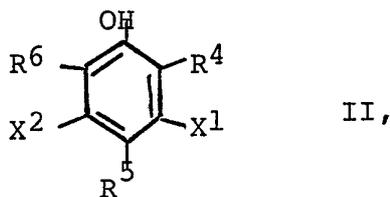
Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen 100 und 350°C, und unter Druck, vorzugsweise zwischen 20 und 250 atü, durchgeführt. Dem Reaktionsgemisch setzt man Schwefel in elementarer oder gebundener Form und allenfalls Aktivkohle und/oder katalytische Mengen eines Eisensalzes zu.

Die entstehenden 3-Halogen- und 3,5-Dihalogenphenole können als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden.



PATENTANSPRÜCHE

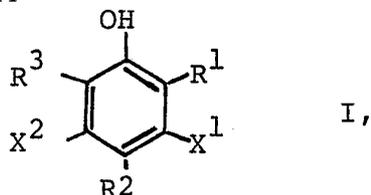
1. Verfahren zur Herstellung von durch Halogen meta-substituierten Phenolen der Formel II



worin

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Halogen, Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest stehen, wobei wenigstens einer der Reste X¹ oder X² für Halogen steht, und

R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden sind, und für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten Aryl- oder Aralkylrest stehen und in der Stellung, in welcher der Rest R¹, R² oder R³ in der Formel I Chlor, Brom oder Jod bedeutet, die Reste R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils für Wasserstoff stehen, durch entsprechende selektive Enthalogenie- rung, dadurch gekennzeichnet, dass man Halogenphenole der allgemeinen Formel I



worin

X¹ und X² den gleichen Bedeutungsumfang haben wie in der allgemeinen Formel II und

R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten Aryl- oder Aralkylrest oder für Chlor, Brom oder Jod stehen, wobei wenigstens einer der Reste R¹, R², R³ für Chlor, Brom oder Jod steht, mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Schwefel in elementarer oder gebundener Form, unter Druck umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Anwesenheit von Aktivkohle und/oder Eisensalzen erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von elementarem Schwefel durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von anorganischen Schwefelverbindungen durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart der Sulfide der Alkali- oder Erdalkalimetalle durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart der Polysulfide der Alkali- oder Erdalkalimetalle durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von organischen Schwefelverbindungen durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart von Derivaten der Thio- kohlen säure oder der Xanthogensäure durchführt.

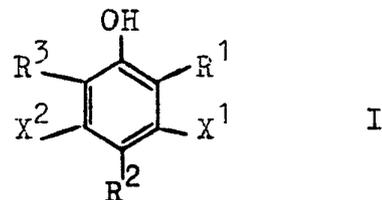
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von Eisen- salzen erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von meta-substituierten Halogenphenolen durch selektive Enthalogenie- rung von höher halogenierten Phenolen.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen 3-Halogen- bzw. 3,5-Dihalogenphenole lassen sich nach bisher bekannten Herstellungsverfahren nur sehr arbeits- und kosten- aufwendig synthetisieren. Beispielsweise erfolgt die bisher übliche Herstellung von 3,5-Dichlorphenol über die Chlorie- rung von p-Nitro-anilin zum 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitro- benzol. Die Aminogruppe wird anschliessend diazotiert und reaktiv gegen Wasserstoff ausgetauscht. Das erhaltene 3,5-Dichlornitrobenzol wiederum wird zum 3,5-Dichloranilin reduziert, dann diazotiert und zu 3,5-Dichlorphenol verkocht (Journal of the Chemical Society, London, 1972, 2217; Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 143; JA 4 862 729-Q). Verfahren, die von der Halogenierung eines Nitrobenzols ausgehen, erfor- dern eine katalytische Reduktion des dabei erhaltenen 3-Halo- gen-1-nitrobenzols zum entsprechenden Anilin und die an- schliessende Diazotierung und Verkochung zum 3-Halogen- phenol (vgl. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Band VI, Seite 185).

Es ist auch bekannt, halogenierte Phenole katalytisch zu hydrieren. Die Hydrierung verläuft jedoch nicht selektiv und führt entweder ausschliesslich zu Phenol oder zu Gemischen aus verschiedenen Chlorphenolen (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band V/IV, Seite 772). So führt beispielsweise die Hydrierung von Pentachlorphenol mit Raney-Nickel als Katalysator zur vollständigen Enthaloge- nierung (Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 2442) und die Hydrierung von Polychlor-Phenolen in der Gasphase an einem mit Kupfer- (I)-chlorid versetzten, aktivierten Tonerde-Katalysator zu Gemischen aus Phenolen verschiedenen Chlorgehalts (DAS 1 109 701).

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von durch Halo- gen metasubstituierten Phenolen gefunden, das dadurch ge- kennzeichnet ist, dass man Halogenphenole der allgemeinen Formel I



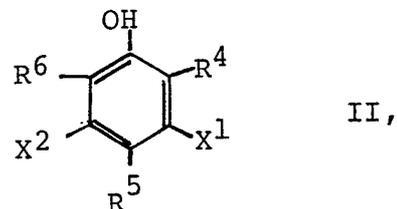
worin

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Halogen, Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest stehen, wobei wenigstens einer der Reste X¹ und X² für Halogen steht, und

R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten Aryl- oder Aralkylrest oder für Chlor, Brom oder Jod stehen, wobei wenigstens einer der Reste R¹, R², R³ für Chlor, Brom oder Jod steht,

durch entsprechende, selektive Enthalogenie- rung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Schwefel in elementarer oder gebundener Form, gegebenenfalls in Anwesenheit von Aktivkohle und/oder Eisensalzen, unter Druck umsetzt.

Dementsprechend entstehen nach dem erfindungsgemäs- sen Verfahren durch Halogen meta-substituierte Halogen- phenole der allgemeinen Formel II



worin

X^1 und X^2 den gleichen Bedeutungsumfang haben wie in der allgemeinen Formel I und

R^4 , R^5 , R^6 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten Aryl- oder Aralkylrest stehen und in der Stellung, in welcher der Rest R^1 , R^2 oder R^3 in der Formel I Chlor, Brom oder Jod bedeutet, die Reste R^4 , R^5 und R^6 jeweils für Wasserstoff stehen.

Als Substituenten X^1 und X^2 am Phenolkern seien als Halogenatome Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Fluor, besonders bevorzugt Chlor, genannt.

Als Arylreste können z. B. der Benzol- oder der Naphthalinrest und als Aralkylreste solche mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, deren aliphatischer Teil bis 6 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise geradkettig ist und deren aromatischer Teil den Benzol- oder Naphthalinrest darstellt, genannt werden. Als Substituenten der Aryl- und Aralkylreste seien z. B. geradkettige oder verzweigte, vorzugsweise Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkanreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ring, Fluor, Chlor, Brom, Jod oder die Hydroxygruppe genannt. Bevorzugt sind im allgemeinen unsubstituierte und monosubstituierte Aryl- oder Aralkylreste. Beispielsweise seien als Reste genannt: Phenyl, Naphthyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, o-Äthylphenyl, m-Äthylphenyl, p-Äthylphenyl, o-tert.-Butyl-phenyl, m-tert.-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, o-Hexyl-phenyl, m-Hexyl-phenyl, p-Hexyl-phenyl, o-Fluor-phenyl, m-Fluor-phenyl, p-Fluor-phenyl, o-Chlor-phenyl, m-Chlor-phenyl, p-Chlor-phenyl, o-Brom-phenyl, m-Brom-phenyl, p-Brom-phenyl, o-Jod-phenyl, m-Jod-phenyl, p-Jod-phenyl, o-Hydroxyphenyl, m-Hydroxyphenyl, p-Hydroxyphenyl, 2-Fluor-naphthyl, 2-Chlor-naphthyl, 2-Brom-naphthyl, 2-Jod-naphthyl, 2-Hydroxy-naphthyl, 2-Methyl-naphthyl, 2-Äthyl-naphthyl, 2-iso-Propyl-naphthyl, Benzyl, 1-Phenyl-äthyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 1-Phenyl-iso-butyl, 1-Naphthyl-methyl, 1-Naphthyl-iso-butyl.

Besonders bevorzugt als Ausgangsverbindungen sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin

X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für Fluor, Chlor oder Wasserstoff stehen, wobei wenigstens einer der Reste X^1 oder X^2 für Fluor oder Chlor steht,

R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, den Phenylrest, den Benzylrest oder für Chlor stehen, wobei wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 für Chlor steht.

Als bevorzugte Verwendung findende Ausgangsverbindungen seien beispielsweise genannt:

2,3-, 2,5- und 3,4-Dichlorphenol; 2,3,4-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,3,5 und 3,4,5-Trichlorphenol; 2,3,4,6-, 2,3,4,5- und 2,3,5,6-Tetrachlorphenol; Pentachlorphenol; 2-Chlor-3-fluorphenol; 2-Chlor-5-fluorphenol; 4-Chlor-3-fluorphenol; 2,4-Dichlor-3-fluorphenol; 2,6-Dichlor-3-fluorphenol; 2,4-dichlor-5-fluorphenol; 2,3-Dichlor-5-fluorphenol; 2-Chlor-3,5-difluorphenol; 3,4-Dichlor-5-fluorphenol; 3,5-Difluor-4-chlorphenol; 2,4,6-Trichlor-3-fluorphenol; 2,4-Dichlor-3,5-difluorphenol; 2,3,6-Trichlor-5-fluorphenol; 2,6-Dichlor-3,5-difluorphenol; 2,4,6-Trichlor-3,5-difluorphenol; 2,3,4,6-Tetrachlor-5-fluorphenol; 2,5-Dichlor-6-benzylphenol; 2,5-Dichlor-4-benzylphenol; 2,4,5-Trichlor-6-benzylphenol; 2,3,4,5-Tetrachlor-4-benzylphenol; 2,4-Dichlor-5-fluor-6-benzylphenol; 2,5-Dichlor-4-phenylphenol; 2,3,6-Trichlor-4-phenylphenol; 3,4,6-Trichlor-2-phenylphenol; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-phenylphenol.

Dementsprechend seien als Verbindungen, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren gebildet werden, beispielsweise genannt:

3-Chlorphenol; 3,5-Dichlorphenol; 3-Fluorphenol; 3-Chlor-5-fluorphenol; 3,5-Difluorphenol; 2-Benzyl-3-chlorphenol; 3-Chlor-4-benzylphenol; 2-Benzyl-3-fluorphenol; 3,5-Dichlor-4-benzylphenol; 3-Chlor-4-phenylphenol; 3-Chlor-2-phenylphenol; 3,5-Dichlor-4-phenylphenol.

Ganz besonders bevorzugt als Ausgangsverbindungen sind Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin

X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für Chlor oder Wasserstoff stehen, wobei mindestens einer der Reste X^1 und X^2 für Chlor steht und

R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Chlor stehen, wobei wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 für Chlor steht.

Die Halogenphenole, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, sind bekannt und sind in der Regel durch einfaches Halogenieren der entsprechenden Phenole oder durch Verseifung von Polychlorbenzolen zugänglich (US-PS 2 803 670, US-PS 2 755 307, US-PS 2 708 209, FR-PS 1 094 912).

Das erfindungsgemässe Verfahren wird in Gegenwart von Schwefel durchgeführt, der in elementarer oder gebundener Form vorliegt. Der Schwefel kann sowohl in anorganischen als auch in organischen Schwefelverbindungen gebunden sein.

Als anorganische Schwefelverbindung seien beispielsweise Schwefelwasserstoff, die Sulfide oder die Polysulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie Natriumsulfid und Calciumsulfid, genannt, vorzugsweise elementarer Schwefel oder Schwefelwasserstoff.

Als organische Schwefelverbindung können beispielsweise Thiokohlensäurederivate, wie Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Thiokohlensäureäthylester, Xanthogensäurederivate, wie Natrium-xanthogenat, Thiourethane, wie Äthylthiourethan, Thioharnstoff, Thiocarbonsäuren und deren Derivate, wie Thioessigsäure, Thiobenzoessäure, Thioformamid, Thioketone und Thioaldehyde, wie Thiobenzophenon, Thioformaldehyd, Thiole, wie Methylmercaptan, Benzylmercaptan, Äthandithiol, Monothioglykol, Thiophenole, Thioalkane, wie Diäthylsulfid, Thiodiglykol, Thioxan, Dithian, und Disulfide, wie Diäthylsulfid und Diphenylsulfid genannt werden, vorzugsweise Schwefelkohlenstoff oder Natriumxanthogenat. Die Menge des Schwefels oder der Schwefelverbindungen, welche für das erfindungsgemässe Verfahren Verwendung findet, liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 20 Gew. % Schwefel, bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew. %, besonders bevorzugt bei 1 bis 10 Gew. %, bezogen auf das eingesetzte Halogenphenol.

Der Schwefel oder die schwefelhaltigen Verbindungen können gasförmig, flüssig oder fest zugegeben werden. Selbstverständlich kann man auch Lösungen, Emulsionen oder Aufschwemmungen der gasförmigen, flüssigen oder festen Schwefelverbindungen herstellen und dem Reaktionsmedium zudosieren.

In manchen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, dem Reaktionsgemisch katalytische Mengen an Eisensalze zuzufügen. Als Eisensalze kommen beispielsweise Eisen(II)-sulfat, Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid oder Eisen(III)-phosphat, vorzugsweise Eisen(II)sulfat, in Frage.

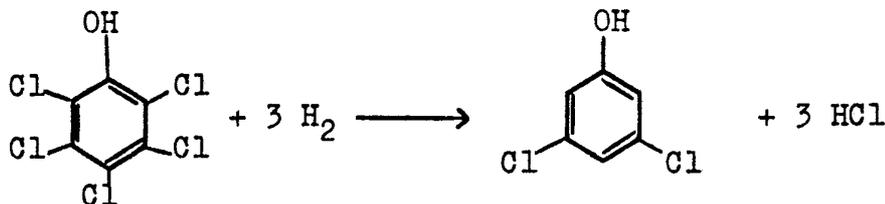
Im allgemeinen wird das erfindungsgemässe Verfahren in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind; beispielsweise seien Wasser und Methanol, vorzugsweise Wasser, genannt.

Da bei dem erfindungsgemässen Verfahren Halogenwasserstoff entsteht, hat es sich im allgemeinen als vorteilhaft erwiesen, dem Reaktionsgemisch bereits vor der Reaktion einen Halogenwasserstoff-Akzeptor zuzusetzen. Dafür können die üblichen, als Halogenwasserstoffakzeptoren geeigneten Basen verwendet werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine, Aniline und Pyridin, sowie die Hydroxyde, Carbonate, Hydrogencarbonate und Acetate der Alkalimetalle, insbesondere des

Natriums und Kaliums und der Erdalkalimetalle, insbesondere das Calciumhydroxyd, verwendet. Die Menge des eingesetzten Halogenwasserstoff-Akzeptors wird im allgemeinen so gewählt, dass für jedes Halogenatom, das abgespalten werden soll (d. h. Halogenatome, welche sich am Phenolkern nicht in

3- bzw. 5-Stellung befinden), mindestens ein Äquivalent eingesetzt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren sei beispielsweise an der Reaktionsgleichung für die Enthalogenieerung des Pentachlorphenols zum 3,5-Dichlorphenol erläutert:



Im allgemeinen wird das Verfahren so durchgeführt, dass man Ausgangsmaterial, Lösungsmittel und Halogenwasserstoff-Akzeptor in einem Autoklav vorlegt, den Katalysator zufügt und nach Verschliessen des Autoklavs die Luft mit Stickstoff und anschliessend den Stickstoff mit Wasserstoff verdrängt.

Zur Durchführung der Reaktion wird der Wasserstoff üblicherweise gasförmig in das Reaktionsgemisch geleitet. Im allgemeinen arbeitet man bei einem Wasserstoffdruck von 20 bis 250 atü, bevorzugt von 40 bis 220 atü, besonders bevorzugt von 50 bis 200 atü.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 100 bis 350° C, bevorzugt von 180 bis 330° C, besonders bevorzugt von 200 bis 300° C, durchgeführt.

Nach beendeter Reaktion kann das 3-Halogen- bzw. 3,5-Dihalogenphenol durch Zugabe von Alkalihydroxyd als Phenolat in Lösung gebracht, bzw. in Lösung gehalten und feste Katalysatorbestandteile können gegebenenfalls durch Filtration abgetrennt werden. Die Aufarbeitung der so erhaltenen Lösung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z. B. durch Ansäuern mit einer Mineralsäure, z. B. konzentrierter Salzsäure, Extraktion des Endprodukts mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid, und anschliessende Abtrennung aus der organischen Phase, z. B. durch fraktionierte Destillation.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Der überraschende Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt darin, dass es die selektive Enthalogenieerung entsprechend höher halogener Phenole zu den erfindungsgemäss hergestellten meta-substituierten Halogenphenolen in einfacher Weise durch Hydrierung ermöglicht.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass als Ausgangsmaterial auch schwer trennbare Phenolgemische verwendet werden können, die neben den Poly-

halogenphenolen, die in m-Stellung zur Hydroxygruppe durch Halogene substituiert sind, weitere Halogen- oder Polyhalogenphenole enthalten, bei denen kein Halogen in m-Stellung zur Hydroxygruppe steht. Diese Verbindungen können nach dem erfindungsgemässen Verfahren zu Phenol enthalogениert werden, das sich in der Regel leicht destillativ abtrennen lässt. Dagegen ist die Auftrennung des Polyhalogenphenolgemisches umständlich und langwierig (vgl. DAS 1 543 367).

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen 3-Halogen- bzw. 3,5-Dihalogenphenole sind bekannte Zwischenprodukte und können zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden (DE-PS 921 970, 2 229 062, 1 116 656 und 814 152; US-PS 2 957 760, 3 346 397 und 3 080 225).

Beispiele

Die Beispiele wurden entsprechend der nachfolgenden allgemeinen Versuchsbeschreibung mit den in der Tabelle 1 beschriebenen Ausgangsmaterialien und Bedingungen durchgeführt.

In einen 0,7-Liter-Eisenautoklav werden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Halogenphenol, 250 ml Wasser und der Schwefel oder die Schwefelverbindungen gegeben. Weiterhin wird für jedes abzuspaltende Halogenatom die äquivalente Menge an Natriumhydroxyd hinzugefügt. Der Autoklav wird verschlossen und vor dem Einleiten des Wasserstoffs mit Stickstoff gespült. Die Hydrierung des Reaktionsgemisches erfolgt dann unter den in Tabelle 1 angegebenen Reaktionsbedingungen.

Nach beendeter Reaktion wird das 3-Halogen- bzw. 3,5-Dihalogenphenol durch Zugabe von Natriumhydroxyd als Phenolat in Lösung gebracht und gegebenenfalls feste Katalysatorbestandteile durch Filtration abgetrennt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht, und das Produkt mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktionierte destilliert.

Tabelle 1 (Beispiele 1–10)

Beispiel Nr.	Halogenphenol eingesetzte Menge	Schwefelverbindung eingesetzte Menge	Gehalt an Halogenphenol im Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Reaktionsbedingungen: Temp., Zeit, H ₂ -Druck
1	2,5-Dichlor-phenol 40,7 g	Schwefelkohlenstoff 6 g	3-Chlor-phenol 88,88%	79	250°C, 45 Min. 200 atü
2	2,4,5-Trichlorphenol 49 g	Schwefelkohlenstoff 9 g	3-Chlor-phenol 81,28%	67,5	200°C, 60 Min. 200 atü
3	2,5-Dichlor-phenol 29,5 g	Thioxan 4,2 g	3-Chlor-phenol 67%	39	300°C, 45 Min. 200 atü
4	2,5-Dichlor-phenol 24,7 g	Thiodiglykol 3 g	3-Chlor-phenol 77,5%	41	280°C, 45 Min. 200 atü

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Halogenphenol eingesetzte Menge	Schwefelverbindung eingesetzte Menge	Gehalt an Halogenphenol im Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Reaktionsbedingungen: Temp., Zeit, H ₂ -Druck
5	2,5-Dichlor-phenol 40 g	Xantogensaures Kalium 6 g	3-Chlor-phenol 96,97 g	69	250°C, 45 Min. 200 atü
6	2,5-Dichlor-phenol 40 g	Schwefel 5 g	3-Chlor-phenol 90,48%	70	250°C, 45 Min. 200 atü
7	2,5-Dichlor-phenol 33,5 g	Na ₂ S 3 H ₂ O/Kohle 6 g 5 g	3-Chlor-phenol 92,5%	70	300°C, 45 Min. 200 atü
8	2,5-Dichlor-phenol 40,7 g	Schwefelkohlenstoff 6 g	3-Chlor-phenol 75,1%	50	250°C, 45 Min. 200 atü/Anwendung eines Tantalautoklavs
9	2,5-Dichlor-phenol 40,7 g	Schwefelkohlenstoff 6 g	3-Chlor-phenol 85,1%	85,1	250°C, 45 Min. 200 atü/Anwendung eines Tantalautoklavs und Zusatz von 6 g FeSo ₄ · 7 H ₂ O
10	Pentachlorphenol 66 g	Schwefelkohlenstoff 7 g	3,5-Dichlor-phenol 86,11%	44	230°C, 30 Min. 200 atü