

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 491 059

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21) N° 80 20979

Se référant : au brevet d'invention, n° 80 17324 du 1^{er} août 1980.

(54) Procédé de préparation sélective d'anilines métachlorées.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 C 87/52.

(22) Date de dépôt 26 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 2-4-1982.

(71) Déposant : RHONE-POULENC AGROCHIMIE, résidant en France.

(72) Invention de : Georges Cordier et Pierre Fouilloux.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

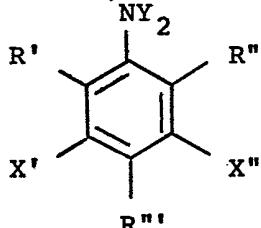
(74) Mandataire : F. Chrétien, Rhône-Poulenc agrochimie,
BP 9163, 69263 Lyon Cedex 1.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente addition se rapporte à un procédé de préparation d'anilines métachlorées substituées par le chlore en position méta par action de l'hydrogène sur des composés aromatiques azotés plus fortement halogénés. Ces anilines métachlorées sont des intermédiaires notamment pour la fabrication de produits phytosanitaires.

La demande de brevet français principal 80/17324 décrit un procédé de préparation d'anilines substituées en position méta par du chlore, par hydrogénéation catalytique en phase liquide, à chaud et sous pression, en présence de métaux nobles du groupe VIII de la classification périodique, de dérivés benzéniques azotés et chlorés, de formule :

15



dans laquelle :

- Y représente l'atome d'hydrogène ou l'atome d'oxygène,

- X et X'', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un atome de chlore ou un radical alcoyle ou aryle ou aralcoyle ou alcoxyle ou aralcoxyle éventuellement substitué, au moins l'un des X' et X'' pouvant, de plus être l'hydrogène,

- R', R'' et R''', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un atome de chlore ou un radical alcoyle

ou aralcoyle ou alcoxyle ou aryloxyle éventuellement substitué, l'un au moins de ces trois symboles représentant l'atome de chlore, au plus deux des R', R'' ou R''' pouvant, de plus, être l'hydrogène,

caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu essentiellement anhydre, en présence d'une quantité catalytique d'au moins un acide de Lewis comme catalyseur.

La pression, à laquelle s'effectue la réaction, est généralement supérieure à 3 bars. Il n'y a pas de limite supérieure critique pour la pression mais pour des raisons

d'ordre économique, il est avantageux d'opérer à des pressions inférieures à 100 bars, les pressions inférieures à 20 bars étant préférées.

La demanderesse a maintenant découvert, et c'est ce qui fait l'objet de la présente addition, que la réaction peut être effectuée à des pressions relatives ^{ou égales} inférieures à 3 bars, sans que le rendement de la réaction ni la sélectivité de l'hydrodéchloration n'en soient affectés. En particulier, de bons résultats ont été obtenus en opérant à la pression atmosphérique. Par ailleurs, bien que cela ne soit pas avantageux, on peut opérer sous pression réduite par exemple en milieu solvant et à l'ébullition.

Le travail à pression atmosphérique permet d'apporter l'hydrogène sous forme de courant à un débit réglable.

Par ailleurs, outre le cyclohexane illustré dans la demande principale, on peut utiliser comme solvant organique inerte anhydre, de préférence à point d'ébullition élevé, un solvant aliphatique comme le dodécane ou un solvant aromatique tels que le chlorobenzène et les polychlorobenzènes. Ces derniers, en particulier, ne sont pas hydrochlorés dans les conditions de la réaction.

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer l'invention.

Exemple 1 :

Dans un ballon de capacité 100 ml, muni d'un agiteur central tournant à 1000 tours/mn, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une arrivée de gaz, on charge :

- 2 g (environ 0,01 mole) de trichloro-3,4,5-aniline,
- 0,6 g ($2,25 \times 10^{-3}$ mole) de bromure d'aluminium (AlBr_3) ,
- 0,8 g d'un catalyseur au palladium à 5 % sur charbon actif,
- 20 ml de dodécane.

On maintient une température de 160° et un courant d'hydrogène de 6 litres/h pendant 30 mn.

La masse réactionnelle est ensuite traitée par de

l'eau puis de l'éther. On sépare le catalyseur puis l'eau.
On élimine les solvants par distillation.

Dans ces conditions, on obtient la dichloro-3,5-aniline avec un rendement de 99,5 %. Le taux de
5 transformation de la trichloro-3,4,5 aniline est de 100 %.

Exemple 2 :

On opère comme à l'exemple précédent dans un réacteur de 250 ml, équipé de la même manière, avec les charges suivantes :

- 10 - 19,7 g (0,1 mole) de trichloro-3,4,5-aniline,
- 3,0 g ($1,12 \times 10^{-2}$ mole) de bromure d'aluminium
(AlBr_3),
- 0,5 g du catalyseur au palladium à 5 % sur charbon actif,
15 - 60 ml de trichloro-1,2,4-benzène.

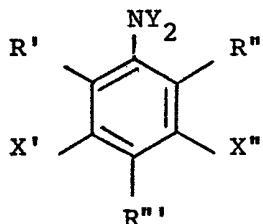
Le milieu réactionnel étant mis sous agitation, on maintient une température de 160°C et un courant d'hydrogène de 27 l/h pendant 4 heures.

- 20 En opérant comme à l'exemple précédent, on obtient la dichloro-3,5 aniline avec un rendement de 100 %.

REVENDICATIONS

1 - Procédé selon la revendication 1 de la demande de brevet principal 80/17324 de préparation d'anilines substituées en position méta par du chlore, par hydrogénéation catalytique en milieu liquide, essentiellement anhydre, à chaud et sous pression, en présence de métaux nobles du groupe VIII de la classification périodique et une quantité catalytique d'au moins un acide de Lewis, de dérivés benzéniques azotés et chlorés, de formule :

10



15

dans laquelle :

- Y représente l'atome d'hydrogène ou l'atome d'oxygène,
- X' et X'', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un atome de chlore ou un radical alcoyle ou aryle ou aralcoyle ou alcoxyle ou aralcoxyle éventuellement substitué, au moins l'un des X' et X'' pouvant, de plus, être l'hydrogène,

20

- R', R'' et R''', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un atome de chlore ou un radical alcoyle ou aralcoyle ou alcoxyle ou aryloxyle éventuellement substitué, l'un au moins de ces trois symboles représentant l'atome de chlore, au plus deux des R', R'' ou R''' pouvant, de plus, être l'hydrogène,

25

caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une pression inférieure à 3 bars.

30

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à la pression atmosphérique.

35

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on prépare la dichloro-3,5-aniline à partir de la trichloro-3,4,5-aniline, dans un solvant organique, en présence de Palladium et de bromure d'aluminium.