ROYAUME DE BELGIQUE

PF

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 883975

Classif. Internat.: C07C/B01J

Mis en lecture le: 24-12-1980

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 24 juin 19X 80 *à* 14 *h.* 30

au Service de la Propriété Industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : IHARA CHEMICAL INDUSTRY Co. Ltd.,
4-26, Ikenohata - 1-chome Tait.oh -ku, Tokyo (Japon)

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles

un brevet d'invention pour : Procédé de production de p-chloroalkylbenzène par chloration d'un alkylbenzène

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées au Japon le 28 juin 1979 n° 81687/1979 et le 24 janvier 1980, n° 7319/1980.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 24 décembre 19X 80.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :
Le Directeur

L. SALPETEUR

T. 40 - D

EC 153

La Scciété dite: IHARA CHEMICAL INDUSTRY Co.,Ltd

à Tokyo (Japon)

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

"Procédé de production de p-chloroalkylbenzène par chloration d'un alkylbenzène"

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

C.I.: Demande de brevet japonais n° 81687/1979 déposée le 28 juin 1979 et n° 7319/1980 déposée le 24 janvier 1980

La présente invention concerne un procédé pour produire de manière répétée du p-chloroalkylbenzène avec une sélectivité élevée.

Les alkylbenzènes chlorés au niveau du noyau sont des réactifs utiles pour des synthèses organiques variées servant à la préparation de médicaments, de matières chimiques pour l'agriculture etc. La demande pour les p-chloroalkylbenzènes, par exemple le p-chlorotoluène, est importante.

Dans une chloration classique d'un alkylbenzène avec du chlore gazeux en présence d'un acide de Lewis tel que le chlorure d'antimoine, le chlorure ferrique et le chlorure d'aluminium, on produit principalement du o-chloroalkylbenzène et du m-chloroalkylbenzène ainsi que des sous-produits qui sont des composés polychlorés. Il était par conséquent difficile d'obtenir du p-chloroalkylbenzène avec un rendement élevé, par exemple avec un rendement de plus de 40 %.

Pour produire du p-chloroalkylbenzène avec un rendement élevé, on a fait des essais avec des catalyseurs variés. Par exemple, on a produit le p-chloroalkylbenzène avec un rendement de 45 à 52 % en utilisant un acide de Lewis et du soufre ou du sélénium en qualité de catalyseur. Le p-chloroalkylbenzène a été produit avec un rendement de 55 à 60 % en utilisant un acide de Lewis et du thianthrène à titre de catalyseur (demande non examinée de brevet japonais publiée sous le n° 19630/1977). Le procédé utilisant l'acide de Lewis et le thianthrène comme catalyseur assure une sélectivité remarquablement élevée pour la production de p-chloroalkylbenzène. Cependant, le thianthrène est oxydé en présence d'eau pour être converti, par l'intermédiaire de 5,5-dioxythianthrène, en diphénylsulfure. Lors d'une utilisation répétée du catalyseur, l'activité catalytique baisse et le radical alkyle formant une chaîne latérale estlui-même chloré dans le cadre d'une réaction.

La Demanderesse a étudié un catalyseur capable d'assurer une sélectivité élevée vis-à-vis du p- chloroalkylbenzène mais dépourvu des inconvénients du thianthrène. De ce fait, la Demanderesse a trouvé que,lorsqu'on utilise comme catalyseur un acide de Lewis et un composé de phénoxthine, la sélectivité en p-chloroalkylbenzène est élevée et le composé de phénoxthine est seulement oxydé en 10-oxyphénoxthine en présence d'eau et peut servir de façon réitérée sans perte ou détérioration de l'activité catalytique et sans provoquer de chloration du groupe alkyle formant la chaîne latérale.

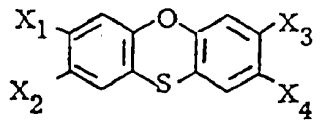
Les principaux buts de l'invention sont de fournir :

- un procédé de production du p-chloroalkylbenzène avec une sélectivité et un rendement élevés :

- un procédé de production répétée de p-chloroalkylbenzène avec une sélectivité et un rendement élevés ; et

- un procédé d'utilisation répétée du catalyseur dans la production du p-chloroalkylbenzène.

On aboutit aux objectifs indiqués, ainsi qu'à d'autres si l'on effectue la chloration d'un alkylbenzène en présence d'un composé de phénoxthine répondant à la formule :



.....(I)

dans laquelle X_1, X_2, X_3 et X_4, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe attracteur d'électrons ou un groupe donneur d'électrons, ainsi qu'un acide de Lewis ou son précurseur, en qualité de catalyseur.

On peut effectuer de façon répétée le procédé de production de p-chloroalkylbenzène en séparant le p-chloroalkylbenzène résultant et en ajoutant au mélange résiduel qui contient le catalyseur, un acide halogénhydrique, en vue d'activer le catalyseur et chlorer une nouvelle quantité d'alkylbenzène.

Les acides de Lewis ne sont pas seulement les acides de Lewis eux-mêmes mais aussi des métaux ou des composés métalliques qui forment un acide de Lewis pendant la chloration ou qui confèrent une fonction de l'acide de Lewis, par exemple l'antimoine, le fer, l'étain, le plomb, l'aluminium, le molybdène et le tellure ainsi que les halogénures, oxydes, sulfures et carbonylates de ces métaux.

Les acides de Lewis appropriés sont notamment le trichlorure et le pentachlorure d'antimoine ; le chlorure d'aluminium ; le trifluorure d'antimoine ; les chlorures ferrique et ferreux ; l'oxychlorure, le trioxyde, le tétraoxyde et le pentaoxyde d'antimoine ; le tétrachlorure de tellure ; l'oxyde ferrique ; le sulfure de plomb ; le sulfure ferreux ; le sulfure ferrique ; l'hexacarbonyl-molybdène, le pentacarbonyl-fer etc.

Dans les composés de phénoxthine de formule (I), X_1, X_2, X_3 et X_4 peuvent être identiques ou différents et chacun représente un atome d'hydrogène, un groupe attracteur d'électrons ou un groupe donneur d'électrons.

Les groupes attracteurs d'électrons comprennent les atomes d'halogène tels que des atomes de chlore, brome et fluor ; des groupes alcanoyle tels que

le groupe acétyle ; des groupes aroyle tels que le groupe benzoyle ; un groupe nitro, un groupe sulfonyle, un groupe cyano ou un groupe trifluorométhyle. Les groupes donneurs d'électrons sont des groupes alkyle et des groupes alcoxy. Le composé de phénoxthine peut être utilisé sous forme d'un mélange. On préfère des composés ayant un degré de substitution d'halogène de 2 ou plus. Ainsi, même si le degré de substitution d'halogène est inférieur à 2, la chloration du noyau du composé de phénoxthine est effectuée pendant la chloration pour obtenir un degré de substitution d'halogène de plus de 2,0.

Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire de l'acide de Lewis au composé de phénoxthine est compris entre 0,1:1 et 10:1 et de préférence, entre 0,25 : 1 et 4:1.

Dans la chloration du noyau de l'alkylbenzène avec un catalyseur du type indiqué, la quantité totale de l'acide de Lewis et du composé de phénoxthine est de 0,001 à 5,0 et de préférence, de 0,01 à 1,0 % par rapport au poids de l'alkylbenzène. On introduit le chlore gazeux à une température inférieure au point d'ébullition du mélange de réaction. Si la température est trop élevée, la production en polychlorures augmente ce qui a pour effet de réduire le rendement en p-chloralkylbenzène. D'autre part, on peut effectuer la chloration à basse température et plus précisément à moins plusieurs dizaines de °C avec une haute sélectivité pour le p-chloralkylbenzène mais la réaction est alors tellement lente qu'elle n'est pas économique. La température de la réaction est donc comprise entre 0 et 80°C et de préférence, entre 20 et 70°C dans une opération industrielle.

La pression du chlore gazeux peut être la pression atmosphérique, une pression plus élevée ou plus faible ; en général, on opère sous pression atmosphérique.

Les alkylbenzènes qu'on peut chlorer avec ce catalyseur sont notamment les mono-alkylbenzènes à chaînes droites, les mono-alkylbenzènes à chaînes ramifiées et on préfère en général que le radical de l'alkylbenzène comporte de 1 à 4 atomes de carbone.

Quand on utilise le catalyseur selon l'invention, la position para de l'alkylbenzène est efficacement chlorée pour abaisser la chloration en position ortho. La production des m-chloroalkylbenzènes polychlorés est remarquablement faible.

Le catalyseur est hautement stable et peut servir de façon répétée pour la chloration du noyau de l'alkylbenzène pendant cinq à six fois sans ajouter de catalyseur ou sans le remplacer. Cependant si la chloration du noyau de l'alkylbenzène est répétée au delà de la valeur indiquée, la sélectivité vis-à-vis de la position para diminue. On constate ce phénomène par l'accrois-

sement du rapport o-chloroalkylbenzène/p-chloroalkylbenzène (rapport O/P).

La Demanderesse a également étudié un procédé pour empêcher l'abaissement de la sélectivité en p-chloroalkylbenzène même lors des chlorations répétées du noyau de l'alkylbenzène à l'aide du catalyseur stipulé. On a ainsi découvert que lorsqu'on sépare les produits recherchés, tels que les chloroalkylbenzènes, par distillation ou autrement et qu'ensuite on traite le résidu contenant le catalyseur avec un acide halogénhydrique, on peut utiliser le catalyseur traité de façon répétée pour la chloration du noyau de l'alkylbenzène dans des conditions telles que le rapport O/P n'augmente pas et qu'on obtienne le p-chloroalkylbenzène avec un rendement élevé.

L'agent de chloration peut être le chlorure de thionyle et l'hypochlorite, mais on préfère le chlore gazeux.

On effectue la récupération du catalyseur après séparation du produit recherché des chloroalkylbenzènes, par une distillation ou un procédé équivalent. L'acide halogènhydrique est introduit dans le résidu contenant le catalyseur à un stade désiré quelconque.

Les acides halogènhydriques appropriés sont les acides fluorhydrique, chlorhydrique et bromhydrique. La quantité et la durée d'application de l'acide halogènhydrique ne sont pas critiques et sont avantageusement dans un rapport de 20 à 1000 ml/mn pendant une durée de 10 minutes à 24 heures.

Dans la chloration du noyau et le traitement d'activation du catalyseur, il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser un solvant. On peut utiliser cependant un solvant inerte pour assurer un déroulement régulier de la réaction. L'alkylbenzène de départ peut servir de solvant. Lors de l'activation du catalyseur, l'akylbenzène peut rester dans le résidu. Selon le procédé qui fait l'objet de l'invention, l'acide chlorhydrique qui est le sous-produit de la chloration du noyau de l'alkylbenzène peut être utilisé, ce qui est particulièrement économique.

Selon ce mode de réalisation, on peut produire de façon répétée le p-chloroalkylbenzène avec une sélectivité élevée et une diminution très importante de la production de m-chloroalkylbenzène et des polychloroalkylbenzènes. Le catalyseur peut être utilisé de façon répétée pour réduire ainsi fortement le rapport du catalyseur au p-chloroalkylbenzène. On peut diminuer la quantité de la solution de rebut et le résidu de manière à se trouver dans les conditions optimales concernant le traitement des eaux de déversement. La valeur industrielle de l'invention est extrêmement importante.

Les exemples et les exemples de référence suivants dans lesquels toutes les proportions et tous les rapports sont en poids, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

9

Les abréviations et les symboles suivants ont été utilisés dans tous les exemples et dans les exemples de référence.

Notes : PT :		phénoxthine
2,3,7,8-TCPT :		2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine
2,8-DCPT :		2,8- di chlorophénoxthine
2,3,8-TRCPT :		2,3,8-trichlorophénoxthine
2,8-DBPT :		2,8-dibromophénoxthine
2,8-DM-3,7-DCPT :		2,8-diméthyl-3,7-dichlorophénoxthine
2,8-DFPT :		2,8-difluorophénoxthine
2,3,7,8-TBPT :		2,3,7,8-tétrabromophénoxthine
2,8-DA-3,7-DCPT :		2,8-diacétyl-3,7-dichlorophénoxthine
2,8-DF-3,7-DCPT :		2,8-difluoro-3,7-dichlorophénoxthine
Température de réaction	x	10 à 15°C
	xx	30 à 35°C
	xxx	40 à 45 °C

EXEMPLE 1

Dans un ballon tétracol d'une capacité de 1 litre muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une entrée de gaz et d'un condenseur de reflux, on agite 400 g de cumène, 2 g de trichlorure d'antimoine et 2 g de phénoxthine et on chauffe à 50°C environ dans un bain-marie. Après l'établissement d'une température constante, on introduit du chlore gazeux à raison de 300 ml/mn. On maintient la température de la réaction à 50-55°C au bain-marie. Après 5 heures d'admission de chlore, on arrête la réaction et on analyse le mélange de réaction par chromatographie. Le rapport du 2-chlorocumène au 4-chlorocumène (O/P) dans le mélange de réaction est de 0,57.

EXEMPLE 2

On opère comme dans l'exemple 1 sauf qu'on utilise 424 g d'éthylbenzène au lieu de cumène. L'analyse chromatographique gazeuse indique un rapport de 2-chloro-éthylbenzène au 4-chloroéthylbenzène (O/P) dans le mélange de réaction de 0,68.

EXEMPLE 3

On opère comme dans l'exemple 1 sauf qu'on remplace le cumène par le toluène et on modifie la nature du catalyseur et sa quantité. Les rapports de 2-chlorotoluène au 4-chlorotoluène (rapport O/P) dans le mélange de réaction apparaissent dans le tableau I.

TABLEAU I

N°	Catalyseur				Rapport O/P
	Acide de Lewis		Phénoxthine substituée		
	Type	Quantité (g)	Type	Quantité (g)	
1	$SbCl_3$	2,00	2,3,7,8-TCPT	2,00	0,89
2	"	0,10	"	0,14	0,85
3	"	0,01	"	0,03	0,78*
4	"	0,10	"	0,20	0,86
5	"	1,00	"	0,30	0,81**
6	Sb	0,10	"	0,28	0,85
7	$SbCl_5$	0,24	"	0,28	0,86
8	$FeCl_3$	0,15	"	0,70	0,90
9	Fe	0,35	"	0,70	0,91
10	$AlCl_3$	0,55	"	0,70	0,92**
11	$SnCl_4$	0,45	"	0,70	0,86
12	$TeCl_4$	0,55	"	0,70	0,99
13	$MoCl_4$	0,55	"	0,70	0,98**
14	Fe S	0,20	"	0,70	0,93
15	$SbCl_3$	0,10	2,8-DCPT	0,14	0,85
16	"	0,10	2,3,8-TRCPT (15 %) + 2,3,7,8-TCPT (85 %)	0,14	0,86
17	"	0,10	2,8-DCPT (3 %) + 2,3,8-TRCPT (51 %) + 2,3,7,8-TCPT (46 %)	0,14	0,86
18	"	0,10	2,8-DBPT	0,40	0,87***
19	$SbCl_3$	0,09	2,8-DM-3,7-DCPT	0,20	0,85
20	"	0,09	2,8-DFPT	0,60	0,86
21	"	0,09	2,3,7,8-TBPT	0,20	0,87
22	"	0,09	2,8-DA-3,7-DCPT	0,14	0,92**
23	Sb O Cl	0,07	2,3,7,8-TCPT	0,14	0,87
24	Sb_2O_3	0,06	"	0,14	0,87

EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 1 sauf qu'on utilise 0,10 g de $SbCl_3$ et 0,135 g de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine et on effectue la réaction pour bien mettre en évidence les effets de répétition de l'utilisation du catalyseur. Après la réaction, on sépare par distillation les toluènes chlorés au niveau du noyau et on utilise le catalyseur de façon répétée. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-après.

Comme il ressort à l'examen de ce tableau II, après la 6ème répétition d'utilisation du catalyseur, la réaction se déroule de façon régulière. Le rapport du 2-chlorotoluène au 4-chlorotoluène (O/P) est de 0,86 à 0,87. On ne détecte aucun toluène chloré au niveau de sa chaîne latérale. Par analyse effectuée par chromatographie gazeuse de la 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine présente dans le résidu après la 6ème utilisation répétée du catalyseur, on trouve un mélange de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine et de 10-oxy-2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine. Dans ce mélange, la 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine constitue 52 %. Le total du mélange correpond à la 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine initiale.

TABLEAU II

N°	Catalyseur				Rapport O/P
	Acide de Lewis		Phénoxthine substituée		
	Type	Quantité (g)	Type	Quantité (g)	
1	$SbCl_3$	0,09	2,3,7,8-tétrachloro-phénoxthine	0,135	0,86
2			1ère répétition		0,86
3			2ème répétition		0,86
4			3ème répétition		0,86
5			4 ème répétition		0,86
6			5 ème répétition		0,86
7			6 ème répétition		0,87

EXEMPLE DE REFERENCE 1

Par le même procédé que dans l'exemple 4, sauf qu'on utilise 0,142 g de 2,3,7,8-tétrachloroth anthrène au lieu de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine, on effectue la chloration, les résultats apparaissent dans le tableau III.

TABLEAU III

N°	Catalyseur				Rapport O/P
	Acide de lewis		Thianthrène substituée		
	Type	Quantité (g)	Type	Quantité (g)	
1	$SbCl_3$	0,09	2,3,7,8-tétrachloro-thianthrène	0,142	0,86
2			1ère répétition		0,86
3			2ème répétition		0,86
4			3ème répétition		1,50

EXEMPLE 5

Dans un ballon tétracol d'une capacité de 1 litre muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une entrée pour les gaz et d'un condensateur de reflux, on charge 368 g de toluène, 0,1 g de $SbCl_3$, 0,14 g de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine et on chauffe à 50°C. On admet du chlore gazeux à un débit de 300 ml/mn tout en maintenant la température entre 50 et 55°C pendant 5 heures. Après réaction, on sépare par distillation les toluènes chlorés au niveau du noyau. On ajoute du toluène au résidu qui contient le catalyseur et le chlore gazeux par la même technique que précédemment afin de répéter la chloration à 6 reprises. On sépare le toluène chloré au niveau du noyau, du mélange de réaction aprés la 6ème réaction. On agite le résidu qui contient le catalyseur et on introduit de l'acide chlorhydrique gazeux à raison de 100 ml/mn pendant une heure. On ajoute le toluène et on refait 7 nouvelles chlorations (ce qui donne un total de 13 chlorations).

Les rapports du 2-chlorotoluène au 4-chlorotoluène (rapport O/P) après chaque répétition sont compris entre 0,85 et 0,87 et on ne constate la présence d'aucun produit chloré sur la chaîne latérale.

Après la 6ème répétition, on analyse le résidu pour constater que 52 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine ont été oxydés en 10-oxy-2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine. Après traitement à l'acide chlorhydrique gazeuse, il reste 80 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine. La quantité totale de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine ne change pas entre la 1ère et la 13ème opération. On ne constate aucun changement chimique sauf l'oxydation en 10-oxy-2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine.

EXEMPLE DE REFERENCE 2

Par le procédé de l'exemple 5 sauf qu'on ne traite pas le résidu contenant le catalyseur par l'acide chlorhydrique avant la 7ème chloration, on répète 9 fois la chloration du toluène. Les rapports du 2-chlorotoluène au 4-chlorotoluène (O/P) sont constants à 0,86 depuis le début des opérations jusqu'à la 6ème répétition et on ne trouve aucun toluène chloré au niveau de la chaîne latérale. Lors de la 7ème opération, le rapport O/P = 0,95 ; dans la 8ème opération, le rapport O/P = 1,30 ; et dans la 9ème opération le rapport O/P = 1,5 et on détecte une quantité importante du produit chloré au niveau des ramifications latérales.

Après la 9ème répétition, on ne détecte dans le résidu que 10 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine, le complément étant la 10-oxy-2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine.

EXEMPLE 6

On opère comme dans l'exemple 5 sauf qu'on modifie la nature du catalyseur et la quantité de celui-ci, on effectue chaque chloration et on procède au traitement par l'acide chlorhydrique avant la 7ème réaction. Les résultats apparaissent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

N°	1	2	3	4
Alkylbenzène Quantité (g)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)
Acide Lewis (g)	$SbCl_3$ (0,10)	$SbCl_3$ (0,10)	$SbCl_3$ (0,10)	$SbCl_3$ (0,10)
Quantité de Catalyseur (g)	2,8-DM-3,7-DCPT (0,13)	2,8-DBPT (0,17)	2,3,7,8-TCPT (85 %) 2,3,8-TRCPT (0,14)	2,8-DCPT (0,11)
Température de Réaction (°C)	50-55°C	40-45°C	40-45°C	50-55°C
Rapport O/P				
Répétition				
	0,85	0,85	0,81	0,84
1	0,86	0,86	0,80	0,86
2	0,86	0,86	0,81	0,85
3	0,86	0,86	0,81	0,86
4	0,86	0,86	0,81	0,86
5	0,87	0,86	0,82	0,87
6	0,86	0,87	0,81	0,86
7	0,86	0,86	0,81	0,86
8	0,86	0,86	0,81	0,86
9	0,86	0,86	0,81	0,86
10	0,86	0,86	0,81	0,86
11	0,86	0,86	0,81	0,86
12	0,86	0,87	0,81	0,86
13	0,86	0,86	0,81	0,86

TABLEAU IV

N°	5	6	7	8
Alkylbenzène Quantité (g)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)
Acide Lewis (g)	$SbCl_3$ (0,12)	Sb (0,05)	$FeCl_3$ (0,07)	Fe (0,02)
Quantité de Catalyseur (g)	2,3,7,8-TCPT (0,14)	2,3,7,8-TCPT (0,14)	2,3,7,8-TCPT(0,14)	2,3,7,8-TCPT(0,14)
Température de réaction (°C)	50-55°C	50-55°C	50-55°C	50-55°C
Rapport O/P				
Répétition				
	0,85	0,85	0,89	0,89
1	0,84	0,86	0,90	0,89
2	0,86	0,84	0,91	0,90
3	0,86	0,86	0,90	0,91
4	0,86	0,85	0,90	0,90
5	0,86	0,86	0,92	0,90
6	0,87	0,87	0,89	0,91
7	0,86	0,86	0,89	0,89
8	0,86	0,86	0,90	0,89
9	0,86	0,86	0,90	0,90
10	0,86	0,86	0,90	0,90
11	0,86	0,86	0,89	0,89
12	0,86	0,86	0,90	0,90
13	0,86	0,86	0,90	0,89

TABLEAU IV

N°	9	10	11	12
Alkylbenzène Quantité (g)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)
Acide Lewis (g)	$SbCl_3$ (0,10)	SbOCl (0,07)	Sb_2O_3 (0,06)	$SbCl_3$ (0,09)
Quantité de Catalyseur (g)	2,8-DCPT(3%) 2,3,8-TRCPT (51%) 2,3,7,8-TCPT (46%) (0,14)	2,3,7,8-TCPT (0,14)	2,3,7,8-TCPT (0,14)	2,3,7,8-TBPT (0,2)
Température de réaction (°C)	50-55°C	50-55°C	50-55°C	40-45°C
Rapport O/P Répétition				
	0,86	0,86	0,85	0,86
1	0,85	0,85	0,86	0,85
2	0,86	0,85	0,87	0,87
3	0,85	0,86	0,85	0,85
4	0,86	0,87	0,86	0,86
5	0,86	0,86	0,85	0,85
6	0,87	0,87	0,87	0,87
7	0,85	0,86	0,86	0,86
8	0,84	0,85	0,86	0,85
9	0,85	0,86	0,87	0,86
10	0,85	0,85	0,85	0,87
11	0,86	0,86	0,87	0,86
12	0,86	0,85	0,85	0,87
13	0,86	0,86	0,86	0,86

TABLEAU IV

N°	13	14	15
Alkylbenzène Quantité (g)	Toluène (368)	Toluène (368)	Toluène (368)
Acide Lewis (g)	$SbCl_3$ (0,09)	$SbCl_3$ (0,1)	$AlCl_3$ (0,11)
Quantité de Catalyseur (g)	PT (0,08)	2,8-DA-3,7-DCPT (0,14)	2,3,7,8-TCPT (0,14)
Température réaction (°C)	50-55°C	30-35°C	30-35°C
Rapport O/P			
Répétition			
	1,01	0,92	0,92
1	0,87	0,94	0,93
2	0,86	0,95	0,91
3	0,85	0,93	0,93
4	0,85	0,92	0,94
5	0,86	0,96	0,92
6	0,87	0,94	0,95
7	0,85	0,92	0,91
8	0,86	0,93	0,92
9	0,87	0,94	0,91
10	0,85	0,92	0,92
11	0,86	0,93	0,93
12	0,86	0,94	0,95
13	0,86	0,92	0,91

EXEMPLE 7

Par le même procédé que dans l'exemple 5 sauf qu'on utilise 424 g d'éthylbenzène au lieu de 368 g de toluène, on répète 13 fois la chloration de l'éthylbenzène. Avant la 7 ème réaction, on effectue le traitement du résidu par l'acide chlorhydrique gazeux , conformément au procédé décrit dans l'exemple 5. Les rapports O/P des monochloréthylbenzènes résultants sont compris entre 0,60 et 0,64 et on ne trouve aucun composé chloré au niveau de la chaîne latérale.

EXEMPLE 8

Par le même procédé que dans l'exemple 5, sauf qu'on utilise 480 g de cumène au lieu de 368 g de toluène, on répète la chloration du cumène à 13 reprises. Avant la 7ème réaction, on effectue le traitement du résidu par l'acide chlorhydrique gazeux , comme dans l'exemple 5. Les rapports O/P des monochlorocumènes résultants sont compris entre 0,45 et 0,48 et on ne trouve aucun composé chloré au niveau de la chaîne latérale.

EXEMPLE 9

Dans un ballon tétracol de 200 ml muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une entrée pour les gaz et d'un condensateur de reflux, on agite 1 mole de toluène, 0,01 mole de $SbCl_3$ et 0,01 mole de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine et on chauffe à environ 50°C. On adment du chlore gazeux à un débit de 100 ml/mn tout en maintenant la température entre 50 et 55°C, pendant 4 heures. Après la réaction, on sépare par distillation le toluène chloré au niveau du noyau. On ajoute du toluène au résidu contenant le catalyseur et on admet de nouveau du chlore gazeux par la même technique pour répéter la chloration à 6 reprises. Les rapports O/P dans chaque opération sont de 0,85 à 0,87 et on ne trouve aucun produit chloré au niveau de la chaîne latérale.

Après la 6ème répétition, on analyse le résidu pour constater que le catalyseur demeure sous forme de 48 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine et de 52 % de 10-oxy-2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine.

Quand on répète 2 fois la chloration au niveau du noyau du toluène en utilisant ce catalyseur, le rapport O/P augmente à 1,3. Après la 8ème répétition, on analyse le résidu et on trouve que le catalyseur demeure sous forme de 15 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine et 85 % de 10-oxy-2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine.

On ajoute au résidu 106 ml de toluène et on admet de l'acide chlorhydrique gazeux à raison de 100 ml/mn avec agitation à température

ambiante, pendant quatre heures. On récupère le catalyseur qui contient 93 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine.

On répète la chloration au niveau du noyau du toluène en utilisant le catalyseur récupéré. Le rapport O/P est de 0,86. Les résultats sont les mêmes qu'avec le catalyseur nouvellement ajouté.

EXEMPLE 10

On traite par HCl comme dans l'exemple 9, un résidu obtenu après répétition de la chloration du toluène amenant à 5 % la teneur en 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine. On récupère ainsi un catalyseur contenant 89 % de 2,3,7,8-tétrachlorophénoxthine.

On effectue la chloration au niveau du noyau du toluène en utilisant le catalyseur récupéré. La réaction se déroule sans problème et le rapport O/P est de 0,87.

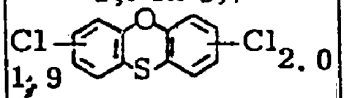
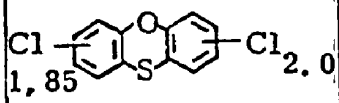
EXEMPLE 11

Selon le procédé de l'exemple 9, sauf qu'on utilise les composés de phénoxthine énumérés dans le tableau V, on répète 8 fois la chloration du toluène. Après la 8ème chloration les rapports du composé de phénoxthine restant dans le résidu au composé initial de phénoxthine sont indiqués dans le tableau V.

On mélange le résidu avec le solvant indiqué dans le tableau V et on introduit HCl dans les conditions indiquées également dans le tableau V.

Les rapports composés de phénoxthine obtenu après la récupération au composé initial de phénoxthine sont indiqués dans ce même tableau V.

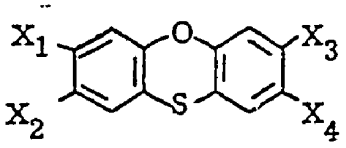
TABLEAU V

N°	PT composé de phénoxthine	PT dans résidu (%)	Récupération			Tour de après ré pératio
			Solvant	durée (h)	Temp. (°C)	
1	2,3,7,8-TCPT	5	Toluène	1,0	30	82
2	"	5	"	12,0	30	94
3	"	7	"	4,0	60	90
4	"	5	Toluène 15 % dichloro-toluène 85 %	4,0	30	87
5	"	10	Dichloro-toluène	6,0	30	86
6	"	15	o-Chloro-toluène	2,0	30	87
7	"	15	Toluène	4,0	30	93
8	2,3,7,8-TBPT	2	"	48,0	30	81
9	"	5	"	6,0	30	88
10	2,8-DM-3,7-DCPT	12	Cumène	4,0	10	95
11	2,8-DB-3,7-DCPT	15	Ethyl benzène	4,0	30	86
12	2,8-DF-3,7-DCPT	13	Toluène	4,0	20	92
13	2,8-DA-3,7-DCPT	15	"	4,0	30	93
14		15	"	4,0	30	94
15		30	"	4,0	40	88

Les catalyseurs récupérés sont utilisés respectivement pour l chloration au niveau du noyau du toluène. Les sélectivités et les activité sont les mêmes que lors de la première utilisation.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de p-chloroalkylbenzène consistant à chlorer un alkylbenzène, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un catalyseur constitué par un composé de phénoxthine de formule :



dans laquelle X_1, X_2, X_3, X_4, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe attracteur d'électrons ou un groupe donneur d'électrons et d'un acide de Lewis ou de son précurseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on sépare les chloroalkylbenzènes résultants et introduit un acide halogènhydrique dans le résidu contenant le catalyseur afin d'activer le catalyseur et en ce qu'on chlore une quantité nouvellement introduite d'alkylbenzène.

3. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'acide de Lewis ou son précurseur est choisi dans le groupe suivant : le trichlorure, pentachlorure et trifluorure d'antimoine ; le chlorure d'aluminium ; les chlorures ferreux et ferrique ; l'oxychlorure d'antimoine ; le trioxyde, tétraoxyde et pentaoxyde d'antimoine ; le tétrachlorure de tellure ; l'oxyde ferrique ; le sulfure de plomb ; le sulfure ferreux ; le sulfure ferrique ; l'hexacarbonyl-molybdène et le pentacarbonyl-fer.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on admet du chlore gazeux dans un mélange d'un alkylbenzène et de catalyseur.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on admet de l'acide halogènhydrique dans un catalyseur désactivé qui est séparé du produit de réaction.

Bruxelles, le 24 juin 1980
P.Pon. Ihara Chemical Industry Co.,Ltd
P.Pon. CABINET BEDE,R. van Schoonbeek