
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8103363**

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het polyhalogeneren van een zijketen van polyalkylaromatische koolwaterstoffen.**

⑤1 Int.Cl.³: C07C 21/24, C07C 17/14.

⑦1 Aanvrager: Anic S.p.A. te Palermo, Italië.

⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8103363.

②2 Ingediend 15 juli 1981.

③2 Voorrang vanaf 15 juli 1980.

③3 Land van voorrang: Italië (IT).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 2344080 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het polyhalogenen van een zijketen van polyalkylaromatische koolwaterstoffen

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het selectief halogenen van ten minste een zijketen van alkylaromatische koolwaterstoffen, waarbij men de koolwaterstof in aanwezigheid van een protondonor en een katalysator, bestaande uit een ion van een metaal dat in verschillende oxydatievormen kan voorkomen maar zich in een lage oxydatietoestand bevindt, met een N-halogeenaamine laat reageren.

De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een werkwijze waarbij in elke zijketen één halogeenaatoom achtereenvolgens of gelijktijdig in het alpha-koolstofatoom van alle met de polyalkylaromatische kernen verbonden alkylketens kunnen worden ingevoerd. Het is bekend dat voor de invoering van een halogeenaatoom in een zijketen van een alkylaromatische koolwaterstof een radicaal-reactiemiddel of initiator aanwezig moet zijn ("Free Radicals", J.K. Kochi editor, New York 1973; D.C. Nonhebel, J.C. Walton, "Free Radical Chemistry" Cambridge 1974), bijvoorbeeld met behulp van lichtstraling of met peroxyden, N-broomamiden of tert-alkylhypohalogenieten. Deze middelen vergemakkelijken de toegang van het eerste halogeenaatoom in één van de alkylketens. Als men daarna de reactieomstandigheden opvoert om andere halogeenaatomen in te voeren in andere met de aromatische kern verbonden alkylgroepen, die door de eerste substitutie gedeeltelijk onwerkzaam geworden zijn, verkrijgt men een polyhalogeenderivaat (één halogeenaatoom per alkylgroep) met een in het algemeen onbevredigende selectiviteit, daar de neiging tot halogenen van de volgende alkylgroepen moet concurreren met de neiging tot invoering van andere halogeenaatomen in de reeds gehalogeneerde alkylgroepen.

Andere concurrerende reacties die de selectiviteit nog verder verlagen zijn de kernhalogenering en Friedel-Craft-condensatie van de aromatische halogeenaalkylgroepen en de ongesubstitueerde aromatische kernen. Onlangs is het met een nieuwe functionele werkwijze, waarbij men van halogeenaaminen in een protondonor met radikaalkationen leverende metaal-redoxsystemen gebruik maakt, mogelijk geworden paraffinesystemen met goede selectiviteit te halogenen, de kern met een aminegroep te verbinden en de alkylaromaten in zijketens te halogenen (b.v. Synthesis 1973,

1; Tetrahedron Letters 7, 1966, 699; Journal of the Chemical Society, Perkin II, 1974, 416; Tetrahedron Letters 43, 1964, 3197; Tetrahedron Letters 51, 1966, 4663 enz.). Men heeft nu geheel onverwachts gevonden dat het volgens de onderhavige uitvinding mogelijk is met N-halogeënaminen
5 te halogeneren en de polyhalogeenderivaten van alkylaromatische koolwaterstoffen met een halogeënatoom in elke alkylzijketen, die via het alkylketenkoolstofatoom met de aromatische kern verbonden is, met zeer hoge selectiviteit te bereiden. Voorts is het volgens dezelfde werkwijze mogelijk de alfa-plaats ^{van} de zijketen van monoalkylaromatische koolwaterstoffen
10 selectief te chloreren. De gelijktijdige optredende kernchlorering en aminevorming worden tot een minimum beperkt terwijl bovendien onder milde reactieomstandigheden de polyhalogenering van de genoemde alkylgroep wordt voorkomen.

De alkylaromatische koolwaterstoffen worden praktisch kwantitatief
15 in het peralkylgroep één halogeënatoom-bevattende polyhalogeenderivaat in zeer hoge opbrengsten omgezet, zelfs als in de koolwaterstoffen de substituenten ongunstig ten opzichte van elkaar staan. De volgens de werkwijze der uitvinding bereide monohalogeë- en polyhalogeenderivaten zijn uiterst belangrijke grondstoffen en tussenprodukten, in het bijzonder bij
20 de bereiding van monomeren en polymeremodificeermiddelen. Zo kan men bij voorbeeld uit α, α' -dichloorxyleen volgens een bekende werkwijzen (bij voorbeeld directe aminevorming met ammoniak) meta-xylyleendiamine bereiden dat op grote schaal gebruikt wordt bij de bereiding van polyamiden en copolyamiden en als urethaanpolymeermodificeermiddel enz. (Industrial and
25 Engineering Chemistry, 49, 1957, 1239; Journal of Polymer Science A-2, 4, 1966, 959; Condensation Monomers, J.K. Stille and T.W. Campbell eds N.Y. 1972). Volgens de werkwijze der onderhavige uitvinding laat men een polyalkylaromatische koolwaterstof met een N-halogeënamine reageren in aanwezigheid van een protondonor en een katalysator bestaande uit een ion
30 van een metaal dat in verschillende oxydatievormen voorkomt maar dat zich in een lage oxydatietoestand bevindt.

De reactie kan in een geschikt oplosmiddel of in de protondonor als reactiemedium uitgevoerd worden. Het N-halogeënamine moet afkomstig zijn van een secundair amine met voldoende sterische massa en met ketens
35 die geen koolstofwaterstofbindingen in de stikstof-delta-stand bevatten. Men kan in het bijzonder de volgende aminen gebruiken diisopropylamine, diisobutylamine, di-terbutylamine, dipropylamine, dicyclohexylamine,

cyclohexylpropylamine, cyclohexylmethylaniline, cyclohexylethylaniline, tetramethylpiperidine, piperidine, dibenzylaniline, benzylethylaniline of benzylpropylamine. Het halogeenamide wordt het gemakkelijkst bereid uit een hypohalogeniet van een alkali- of een aardalkalimetaal (in het bij-
5 zonder natrium of calcium), waarbij men de reactie uitvoert in aanwezigheid van een organisch oplosmiddel of in de polyalkylaromatische koolwaterstof zelf, waarvan tenminste een zijketen gehalogeneerd moeten worden.

De halogenering moet bij nauwkeurig geregelde temperaturen worden uitgevoerd, bij voorkeur tussen -20 en $+40^{\circ}\text{C}$, waarbij de laagste tempera-
10 tuurgrens afhangt van zowel de reactievertraging als van de sterk toenemen- de viscositeit van het reactiemedium waardoor het roeren bemoeilijkt wordt. Verhoging van de temperatuur boven de genoemde grens verhindert de zijketenhalogenering niet maar kan de kernhalogenering en andere nevenreacties doen toenemen. Aanvraagster is van mening dat de polyhalogenerings-
15 reactie volgens de onderhavige uitvinding zeer algemeen kan worden toegepast en dat elke polyalkylaromatische koolwaterstof op de hier beschreven wijze gemodificeerd kan worden. Voorbeelden van substraten zijn: m-xyleen, p-xyleen, o-xyleen, m-diisopropylbenzeen, p-diisopropylbenzeen, o-, m-, p-diëthylbenzeen. In het bijzondere geval van m-xyleen (en alle andere
20 minder geschikte substraten) verdient het aanbeveling de temperatuur tussen -10 en $+10^{\circ}\text{C}$ te houden. In alle gevallen verdient het de aanbeveling goed te roeren met het tweevoudige doel de reactiemassa homogeen te houden en de plaatselijk exotherm ontstane warmte snel te verspreiden. Zoals gezegd vindt de polyhalogenering plaats in aanwezigheid van een protondonor.
25 Hoewel hiervoor een groot aantal verbindingen in aanmerking komen verdient het de voorkeur het aantal te beperken tot azijnzuur, trifluorazijnzuur en de halogeenazijnzuren in het algemeen, eventueel vermengd met elkaar en in het bijzonder zwavelzuur eventueel vermengd met de eerdergenoemden. De concentratie bedraagt bij het begin van de reactie bij voorkeur 80 tot
30 96%, waarbij men met de verdunnende werking van de verschillende toegevoegde bestanddelen rekening moet houden.

De reactie van polyalkylaromatische koolwaterstof en N-halogeenamine kan fotochemisch op gang gebracht worden of beter nog in aanwezigheid van een katalysator, die zoals gezegd uit een metaalion bestaat af-
35 komstig van een metaal dat in verschillende oxydatievormen voorkomt maar zich in een lage oxydatietoestand bevindt. Hiervoor gebruikt men bij voorkeur een ion afkomstig van Cu^{+} , Fe^{++} , Cr^{++} , Ti^{+++} of V^{++} . De katalysator

kan met een hoeveelheid van 1 tot 50 mol %, berekend op de te halogeneren alkylzijketens, en de protondonor in de molverhouding 1,2 tot 8 ten opzichte van het amine worden toegevoegd. De hoeveelheid N-halogeenaamine bedraagt 1 mol per alkylketen die moet worden gehalogeneerd. De reactie kan in de protondonor zelf worden uitgevoerd, waarbij men soms ook andere verdunningsmiddelen gebruikt. Voorbeelden hiervan zijn esters, gehalogeneerde koolwaterstoffen, nitrilen of nitroderivaten, bij voorbeeld tetrachloorkoolstof, methylformaat, chloorbenzeen, nitromethaan, nitrobenzeen of acetonitril. Hoewel geen bepaalde volgorde behoeft te worden aangehouden (men kan die zelf bepalen) verdient het aanbeveling eerst het metaalzout en de protondonor aan het reactiemengsel toe te voegen, gevolgd door langzame toevoeging van het reagensmengsel. De in de beschrijving en in de volgende voorbeelden gegeven experimentele omstandigheden moeten globaal op basis van de hoge toepassingswaarde van de bereikbare resultaten worden opgevat. Een ander positieve eigenschap van de werkwijze, die van een industrieel standpunt uit gezien zeer belangwekkend is omdat de flexibiliteit van de produktiemethode zeer groot wordt, is de mogelijkheid de polyhalogenering in één trap of in een aantal opeenvolgende trappen uit te voeren. Men kan bij voorbeeld α, α' -dichloorxyleen in één trap met goede opbrengst bereiden. Verder kan men de reactie onder vorming van gemiddelde opbrengsten dichloorxyleen en monochloorxyleen uitvoeren, waarna men het ruwe monochloorxyleen onder milde omstandigheden afdestilleert en als zodanig of vermengd met vers m-xyleen opnieuw laat reageren.

De werkwijze der onderhavige uitvinding wordt nu aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht. Voor de deskundige is het eenvoudig alle mogelijkheden van de beschreven werkwijze bij de alkylaromatische substitutie te extrapoleren. Uit de beschrijving kan op eenvoudige wijze een werkwijze voor de reactie van andere substraten van soortgelijke aard of het aanpassen van de reactieomstandigheden aan de bijzondere eisen van speciale gevallen worden afgeleid.

Voorbeeld I

a) Men brengt 63,6 g (0,6 mol) meta-xyleen en 151,5 g (1,5 mol) diisopropylamine in een glazen kolf van 3 liter voorzien van een thermometer, een druppeltrechter, een mechanische persluchtroerder met glazen schoepen en een bolkoeler. Via de druppeltrechter voegt men 2633 g NaClO (13% actieve chloor) toe, waarbij men de temperatuur op ongeveer 20°C constant houdt. Na de toevoeging scheidt men de organische fase af en wast

met een oplossing van 8 g NaCl in 80 ml H_2O . Men onttrekt een deel hieraan en titreert jodometrisch om vast te kunnen stellen of het amine volledig in een chlooramine is omgezet.

b) Men brengt 67,2 g (0,24 mol) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 480 g (4,9 mol) 98%'s H_2SO_4 in een kolf van twee liter voorzien van een mechanische persluchtroerder met halvemaaanvormige teflonschoepen, thermometer, stikstoftoevoer, van een mantel voorziene druppeltrechter en een terugvloeiakoeler. Men verdrijft de lucht met stikstof en koelt met behulp van een uitwendig koelbad af tot $-10^{\circ}C$. Men begint de toevoer van het in xyleen opgeloste chlooramine via de trechter die tot ongeveer $0^{\circ}C$ is afgekoeld, waarbij men de toevoeging zodanig regelt dat de temperatuur in de kolf op ongeveer $0^{\circ}C$ constant blijft. De toevoeging duurt ongeveer 20 minuten. Men roert (bij $0^{\circ}C$) nog 40 minuten. Vervolgens giet men het reactiemengsel onder roeren in een beker met ijs.

15 Nadat de toevoeging beëindigd is laat men het ijs smelten en extraheert het mengsel enige malen met ether. Men voegt de etherfasen samen en droogt boven Na_2SO_4 . Men filtreert de vaste stof af en verdampt de ether in een Vigreuxkolom bij 600 mm druk. Het residu destilleert men bij een druk van 100 mm in een Vigreuxkolom. Men verzamelt vier gedestilleerde fracties die men gaschromatografisch analyseert. Men analyseert eveneens het in de koker achtergebleven residu gaschromatografisch volgens de inwendige standaardmethode om rekening te kunnen houden met eventuele zwaardere stoffen die onder de analyse-omstandigheden niet elueren. Op deze wijze verkrijgt men een totaal van 5,91 g (0,055 m) m-xyleen, 25 0,765 g (0,0054 m) in de kern gemonochloreerd derivaat, 57,91 g (0,412 m) monochloorxyleen (m-chloormethyltolueen), 17,87 g (0,102 m) α, α' -dichloorxyleen en 1,33 g (0,0084 m) gemengde (in de kern en de keten) polychloorderivaten. De omzetting van m-xyleen bedraagt 90,6%, terwijl de opbrengst aan mono-chloorxyleen 62,2% en van dichloorxyleen 17,1% bedraagt.

30 Voorbeeld II

a) Men bereidt chlooramine volgens de werkwijze van voorbeeld I uit 0,428 mol meta-xyleen, 0,304 mol monochloorxyleen, 0,07 mol in de kern monogechloreerd derivaat en 1,8 mol diisobutylamine.

b) Men brengt 0,06 mol fijngemalen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 3,5 mol 98%'s 35 H_2SO_4 in een kolf van 2 liter. Men voegt het mengsel van xyleen, het ge-chloreerde derivaat daarvan en het chlooramine onder krachtig roeren toe, waarbij men de temperatuur van het reactiemengsel tussen 0 en $+5^{\circ}C$ constant

houdt. De toevoeging duurt 28 minuten. Na nog eens 30 minuten roeren (nog steeds bij dezelfde temperatuur) giet men het mengsel uit in water en ijs en extraheert met ether. Men concentreert de etherfase en analyseert gaschromatografisch volgens de inwendige standaardmethode. Het reactie-
5 produkt blijkt te bestaan uit 0,021 mol m-xyleen, 0,091 mol in de kern gemonochloreerd derivaat, 0,370 mol monochloorxyleen, 0,237 mol dichloorxyleen en 0,063 mol gemengde, dichloorderivaten.

De opbrengst aan monochloorxyleen bedraagt berekend op het verse
aan het begin van de proef toegevoegde m-xyleen 15,5% en die van dichloor-
10 xyleen 55,4%.

Voorbeeld III

a) Men bereidt chlooramine volgens de werkwijze van voorbeeld I uit 0,65 mol m-xyleen, 1,3 mol dicyclohexylamine en natriumhypochloriet.

b) Men voegt de oplossing van chlooramine in m-xyleen met behulp
15 van een doserende teflonpomp geleidelijk toe aan een op 0°C afgekoelde reactor van 2 liter inhoud, voorzien van een flens en een turbineroerder, terugvloeiakoeler, ondergedompelde thermometer en stikstoftoevoer, die 0,24 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 4,8 mol 98% H_2SO_4 bevat. De toevoer duurt 50 minuten. Men roert het mengsel nog eens tien minuten (waarbij men het reactiemeng-
20 sel steeds op een temperatuur tussen 0 en +5°C constant houdt). Vervolgens giet men het mengsel uit op ijs, extraheert met ether, concentreert de etheroplossing en analyseert gaschromatografisch volgens de inwendige standaardmethode. De m-xyleenomzetting bedraagt 96%, de opbrengst aan monochloorxyleen 40 mol % en aan dichloorxyleen 40,2 mol %.

25 Voorbeelden IV - XII

De reacties worden zoals hierboven beschreven uitgevoerd. De parameters en resultaten zijn in de volgende tabel samengevat.

T A B E L - Voorbeelden IV - XII

Vb	Amineverbinding	temp.	Molaire verhouding reagentia H_2SO_4 /chloramine/m-xyleen/ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Opbrengst in mol % monochloorxyleen dichloorxyleen
IV	diisobutyl	0/+5°C	7.2/ 1.2/ 0.6/ 0.24 (96%)	16,3 51,0
V	cyclohexylisopropyl	-1/+1°C	1.2/ 0.36/ 0.15/ 0.06 (98%)	30,3 45,2
VI	dicyclohexyl	-1/+1°C	1.2/ 0.36/ 0.15/ 0.06 (98%)	50,0 45,0
VII	dicyclohexyl	-1/+1	4.8/ 1.2/ 0.6/ 0.24 (98%)	44,4 39,7
VIII	diisobutyl	-4/+1	(3.6+1.2)/ 1.2/ 0.6/ 0.24 (96% 100%)	48,0 36,0
IX	diisobutyl	-1/+1	4.8/ 1.2/ 1.2 / 0.24 (88%) monochloorxyleen	- - 41,3
X	diisobutyl	0/+5°C	4.8/1.2/ 0.34 / 0.24 (98%) +0.52 monochloorxyleen	13,8 (berekend ten opzichte van xyleen) 111,8 (⌘)
XI	tetramethylpiperazine	-1/+1	1.2/ 0.36/ 0.15/ 0.06 (98%)	67 26
XII	diisobutyl	-1/+1	1.2/ 0.36/ 0.15/ 0.06 (98%)	26 52

(⌘) De opbrengst is hoger dan 100% omdat monochloorxyleen eveneens een goede opbrengst aan dichloorxyleen levert.

8103363

Voorbeeld XIII

a) Men brengt 700 ml water en 88,10 g $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ in een kolf van 1 liter voorzien van een roerder, ondergedompelde thermometer, terugvloeikoeler en druppeltrechter, waarvan de temperatuur tussen 15-20°C constant wordt gehouden. Men voegt 30 g m-xyleen toe, gevolgd door geleidelijke toevoeging van 87,17 g diisobutylamine, waarbij de temperatuur steeds gecontroleerd wordt. Nadat alles is toegevoegd roert men nog een uur, waarna men bij een temperatuur tussen 10 en 15°C 15-20 minuten CO_2 laat doorborrelen. Men verdunt het mengsel tot het tweevoudige volume met water, scheidt de organische fase af en wast eerst met een 5%'s ammoniumsulfaatoplossing en daarna met gedestilleerd water.

b) Men voegt het chlooramine-xyleemengsel (zie onder a) toe aan een kolf die 33,6 g FeSO_4 in 70 ml 98%'s H_2SO_4 bevat, waarbij men de temperatuur tussen -1 en +1°C constant houdt en krachtig roert. De toevoeging duurt ongeveer 15 minuten. Men roert nog eens 45 minuten bij een temperatuur van ongeveer 0°C. Het reactiemengsel behandelt men vervolgens zoals beschreven in voorbeeld I en analyseert de geconcentreerde organische fase gaschromatografisch volgens de inwendige standaardmethode. De opbrengst aan monochloorxyleen bedraagt 26,7% en aan dichloorxyleen 51,0%.

20 Voorbeeld XIV

Men brengt 0,184 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 7,07 mol 98%'s zwavelzuur in een kolf die op dezelfde wijze is uitgerust als in de voorgaande voorbeelden. Vervolgens voegt men geleidelijk onder roeren en bij een temperatuur die tussen -3 en +3°C constant gehouden wordt een mengsel toe van 2,11 mol diisopropylchlooramine (bereid zoals beschreven in de voorafgaande voorbeelden), 1 mol xyleen en 2,73 mol nitromethaan. Na de toevoeging roert men het mengsel nog twee uren bij de boven aangegeven temperatuur. Vervolgens behandelt en analyseert men het reactiemengsel zoals beschreven in de voorafgaande voorbeelden. De opbrengst aan dichloorxyleen bedraagt 47,8% en aan monochloorxyleen 18,8%.

Voorbeeld XV

Volgens de werkwijze van voorbeeld XIV bereidt men uit m-xyleen/diisopropylchlooramine/98% H_2SO_4 / $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / CH_3NO_2 in de verhouding 1/2,2/7,36/0,184/5,7, bij een reactieduur van 150 minuten en een temperatuur tussen -5 en 0°C, dichloorxyleen in een opbrengst van 53,8% en monochloorxyleen in een opbrengst van 11,1% (molair).

Voorbeeld XVI

Men brengt onder een stikstofstroom 6.72 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,23998 mol) en 367,76 g 96%'s (3,59998 mol) in een cilindervormige glazen reactor van 2 l inhoud voorzien van een teflon-turbineroerder, thermometer, stikstoftoevoer, koeler, 100 cc glazen druppeltrechter en een 500 cc gekoelde druppeltrechter. Men koelt het mengsel af tot -2°C met alcohol en een met koolzuurijs gekoeld bad met een temperatuur van -40°C en voegt 117,96 g 100%'s H_2SO_4 (1,20288 mol) met een temperatuur van 20°C en 256,44 g van een oplossing van 63,85 g para-xyleen (0,60140 mol) en 10 192,56 g N-chloordiisobutylamine (1,17593 mol) bij 0°C afzonderlijk en gelijktijdig uit de druppeltrechters toe (uiteindelijke molaire verhouding van H_2SO_4 /N-chloordiisobutylamine/para-xyleen/ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bedraagt 7,99/1,96/1/0,40). De toevoer duurt onder krachtig roeren (ongeveer 1900 opm) 45 minuten, waarbij de temperatuur tussen 0 en $+5^\circ\text{C}$ constant blijft. 15 Men laat nog eens vijftien minuten reageren en onderbreekt door de reactorinhoud in een beker te gieten die ongeveer 1200 cc ijs in water bevat. Men extraheert het mengsel met ethylether (6-7 maal met telkens 100 cc) tot de organische fase volledig teruggewonnen is. Men droogt de organische fase met natriumsulfaat, filtreert en concentreert in een Vigreuxkolom 20 met een doorsnede van 26, 20 cm bij 500 torr, met een maximum kooktemperatuur van 30°C .

Men analyseert het kookresidu gaschromatografisch volgens de inwendige standaardmethode in een glazen kolom met 15% CBW 20M op CHROMOSORB W 60 - 80 mesh ϕ 2 mm, 1=3 m.

25 Uit de analyse blijkt het volgende:
omzetting van para-xyleen = 99,5 mol %
chloorpara-xyleen/para-xyleen opbrengst = 16,1 mol %
 α, α' -dichloorpara-xyleen/para-xyleenopbrengst = 34,0 mol %.

Voorbeeld XVII

30 Men gaat te werk volgens de werkwijze van voorbeeld I waarbij men in plaats van paraxyleen, ortho-xyleen als aromatisch substraat gebruikt.

Voeding:

	Fijngemalen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	66,72 g (0,23998 mol)	) inhoud reactor
	96% H_2SO_4	367,76 g (3,59998 mol)	) (toegevoegd bij 20°C
	100% H_2SO_4	117,96 g (1,20288 mol)	) 32 min lang gedu-
5			) rende de proef)
	N-chloordiisobutylamine	197,17 g (1,20411 mol)	) toegevoegd bij 0°C
	ortho-xyleen	64,01 g (0,60290 mol)	) gedurende 32 min
			)
	Totaal	261,18 g	)

Molaire verhouding H_2SO_4 /N-chloordiisobutylamine/ortho-xyleen/ FeSO_4 .

10 $7\text{H}_2\text{O} = 7,97/2,0/1/0,40$

Gaschromatografische analyse:

ortho-xyleenomzetting	99,5%
chloorortho-xyleenopbrengst	42,1%
α, α' -dichloorortho-xyleenopbrengst	22,9%

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de selectieve halogenering van tenminste één zijketen van mono- en polyalkylaromatische koolwaterstoffen waarbij in elke zijketen op de alfa-plaatsen ten opzichte van de aromatische kern één atoom wordt ingevoerd, met het kenmerk, dat men de betreffende koolwaterstof in aanwezigheid van een protondonor en een katalysator, bestaande uit een metaalion dat in verschillende oxydatietoestanden kan bestaan maar zich in een lagere oxydatietoestand bevindt, met een N-halogeename laat reageren.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactie bij een temperatuur tussen bij voorkeur -20 en $+40^{\circ}\text{C}$ wordt uitgevoerd.
3. Werkwijze volgens conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat de reactie uitgevoerd wordt in aanwezigheid van een katalysator met een hoeveelheid van 1 tot 50 mol % berekend op de alkylzijketens.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat de reactie uitgevoerd wordt in aanwezigheid van een zodanige hoeveelheid van een protondonor dat de molaire verhouding ten opzichte van N-halogeename 1,2 tot 8 bedraagt.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de protondonor bestaat uit azijnzuur, trifluorazijnzuur, al of niet met elkaar vermengd, of zwavelzuur.
6. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de protondonor in het bijzonder bestaat uit zwavelzuur met een concentratie van bij voorkeur 80 tot 96%.
7. Werkwijze volgens een of meer der voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de reactie bij voorkeur wordt uitgevoerd met N-halogeename met dezelfde molaire hoeveelheid als de alkylzijketens.
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de N-halogeename een primaire of secundaire amine is zonder C-H-bindingen in de deltaxand ten opzichte van stikstof en bij voorkeur bestaat uit diisopropylamine, diisobutylamine, diisopropylamine, dipropylamine, dicyclohexylamine, cyclohexylpropylamine, cyclohexylisopropylamine, cyclohexylmethylamine, cyclohexylethylamine, tetramethylpiperidine, piperidine, dibenzylamine, benzylethylamine en benzylpropylamine.
9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalysator bij voorkeur bestaat uit Fe^{2+} , Cu^{+} , Cr^{2+} , Ti^{3+} en V^{2+} .

10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de alkylaromatische koolwaterstof bestaat uit m-xyleen, m-diisopropylbenzeen, p-diisopropylbenzeen, m-diëthylbenzeen, p-diëthylbenzeen, p-xyleen, ethylbenzeen of isopropylbenzeen.

11. Werkwijze volgens conclusies 1 t/m 10, met het kenmerk, dat de
5 reactie in aanwezigheid van een organisch oplosmiddel wordt uitgevoerd bestaande uit een ester, halogeen- of nitroderivaat van een koolwaterstof, of een nitril.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactie bij een temperatuur tussen -10 en $+10^{\circ}\text{C}$ wordt uitgevoerd.

8103363