

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 14607**

(54) Procédé d'isomérisation et/ou de réarrangement de polychlorobenzènes.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 8). C 07 C 25/02.

(22) Date de dépôt..... 1<sup>er</sup> juillet 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° 1 du 8-1-1982.

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

(72) Invention de : Gérard Soula.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean-Marie Cazes, Rhône-Poulenc, service brevets chimie et polymères,  
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE D'ISOMERISATION ET/OU DE REARRANGEMENT  
DE POLYCHLOROBENZENES

La présente invention a pour objet un procédé d'isomérisation  
5 et/ou de réarrangement de polychlorobenzènes. Elle concerne plus  
particulièrement un procédé de préparation de polychlorobenzènes  
par réarrangement et/ou isomérisation de polychlorobenzènes.

Ce type de réaction est connue dans le cadre de polybromo-  
benzènes. C'est ainsi que J.F Bunnett et Charles E. Moyer Jr  
10 décrivent dans "Journal of the American Chemical Society" 93 : 5 du  
10 mars 1971 pages 1183 - 1205 la réaction de l'amidure de sodium  
dans l'ammoniac liquide sur le tribromo-1,2,4 benzène. Ce dernier  
se réarrange en tribromo-1,3,5 benzène. On obtient également une  
petite quantité de dérivés di et tetrabromés. De la même façon,  
15 cette publication décrit l'obtention, à partir du iodo-1  
dibromo-2,4 benzène, du mélange contenant l'isomère 1,3,5 ainsi que  
le tribromo-1,2,4 benzène, le tribromo-1,3,5 benzène et le bromo-1  
diodo-3,5 benzène. Cette même publication décrit encore la réaction  
de  $\text{NaNH}_2$  dans l'ammoniac liquide avec le bromo-1 dichloro-2,4  
20 benzène, le iodo-1 bromo-4 chlorobenzène et le iodo-1 tri-  
bromo-2,4,6 benzène.

Les auteurs précités ont tenté de faire réagir, dans les mêmes  
conditions, des polychlorobenzènes, (plus particulièrement, le  
trichloro-1,2,4 benzène). Cette tentative est restée infructueuse  
25 (page 1185 colonne de droite).

Le procédé selon l'invention atteint cet objectif et réalise  
donc une réaction qui n'avait jamais pu être mise en oeuvre dans  
l'art antérieur.

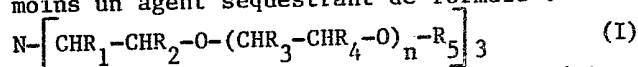
La présente invention a donc pour objet un procédé d'isomérisa-  
30 tion et/ou de réarrangement de polychlorobenzènes caractérisé en  
ce que l'on met en réaction d'une part :

- au moins un tétrachlorobenzène éventuellement en mélange  
avec au moins un trichlorobenzène et/ou le pentachlorobenzène et/ou  
l'hexachlorobenzène

35 - ou le pentachlorobenzène éventuellement en mélange avec au  
moins un trichlorobenzène et/ou l'hexachlorobenzène.

- ou l'hexachlorobenzène en mélange avec au moins un trichlo-  
robenzène et/ou un dichlorobenzène et, d'autre part, au moins un

amidure alcalin et/ou au moins un alcoolate alcalin en présence d'au moins un agent séquestrant de formule :



5 dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à environ 10 ( $0 \leq n \leq 10$ ),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et  $R_5$  représente un radical alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un  
10 radical phényle ou un radical  $-C_m H_{2m}-\phi$  ou  $C_m H_{2m+1}-\phi$ , où m est compris entre 1 et 12 ( $1 \leq m \leq 12$ ).

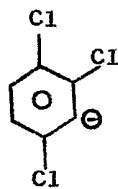
Les dichlorobenzènes mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention sont le dichloro-1,2 benzène, le dichloro-1,3 benzène et le dichloro-1,4 benzène.

15 Les trichlorobenzènes concernés sont le trichloro-1,2,3 benzène, le trichloro-1,2,4 benzène, et le trichloro-1,3,5 benzène.

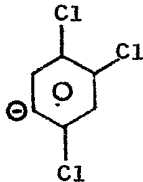
Les tétrachlorobenzènes sont le tétrachloro-1,2,4,5 benzène, le tétrachloro-1,2,3,5 benzène et le tétrachloro-1,2,3,4 benzène.

Bien que cela ne soit pas complètement démontré, il apparaît  
20 que l'invention repose sur le fait que l'agent séquestrant de formule (I) forme avec l'amidure alcalin un complexe qui permet l'arrachement d'un hydrogène sur un polychlorobenzène lequel donne un carbanion. Ce carbanion arrache alors un chlore d'une autre molécule de polychlorobenzène, la réaction se reproduisant selon le  
25 même schéma avec les autres espèces présentes dans le milieu réactionnel.

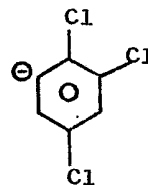
C'est ainsi, par exemple, que lorsque l'on met en oeuvre un mélange pentachlorobenzène - trichloro-1,2,4 benzène, l'anion amidure arrache un hydrogène au trichlorobenzène pour donner les  
30 trois carbanions suivants :



CI



CII



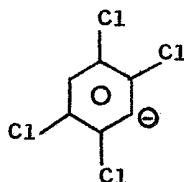
CIII

35

en proportions variables suivant l'acidité de l'hydrogène arraché.  
C'est le carbanion CI qui sera ici majoritaire, mais ce sera le  
carbanion CIII qui sera le plus réactif dans l'étape suivante  
5 d'arrachement d'un atome de chlore du pentachlorobenzène.

L'action du carbanion CIII sur le pentachlorobenzène donne  
principalement le carbanion :

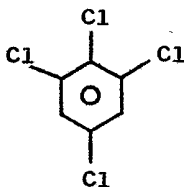
10



CIV

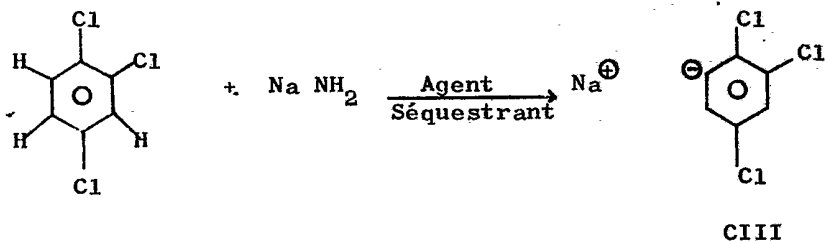
résultant de l'arrachement du chlore 3 du pentachlorobenzène  
15 (d'autres carbanions se forment par arrachement d'un atome de  
chlore sur les autres sites, mais en proportions plus faibles) et  
le tétrachloro-1,2,3,5 :

20



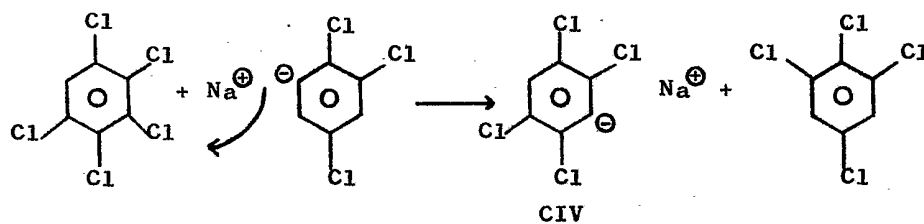
Ainsi, à partir d'un trichlorobenzène et d'un pentachloro-  
benzène, on a obtenu deux tétrachlorobenzènes, selon le schéma  
25 réactionnel suivant :

30



CIII

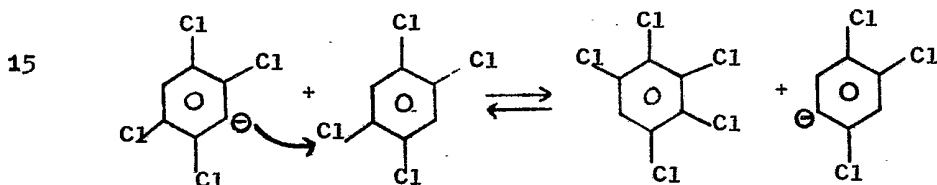
35



CIV

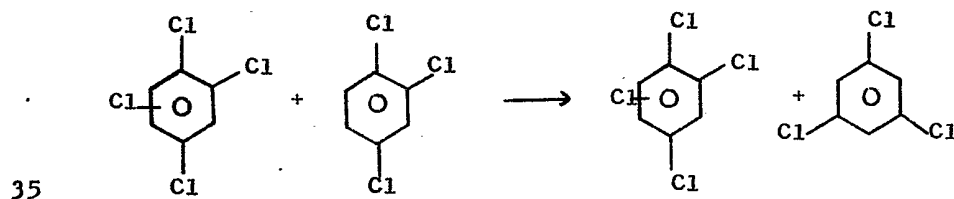
c'est en ce sens que l'on parle de réarrangement.

D'autre part, le trichloro-1,2,4 benzène peut se transformer en trichloro-1,3,5 benzène. Lorsque l'on mélange, dans les conditions de l'invention, un tétrachlorobenzène (comme par exemple le tétrachloro-1,2,4,5 benzène) avec le trichloro-1,2,4 benzène, on observe une disparition de ce dernier au profit du trichloro-1,3,5 benzène. Bien que cela ne soit pas clairement démontré, il semblerait qu'une molécule de tétrachlorobenzène perde un proton pour donner un carbanion, lequel va arracher un chlore à une autre molécule de tétrachlorobenzène conduisant ainsi à une molécule de pentachlorobenzène et de trichloro-1,2,4 benzène.



20 Comme cela a été dit précédemment, cette réaction est reversible. Mais d'autres réactions sont également possibles dans ces conditions opératoires et on observe tout d'abord l'apparition de tétrachloro-1,2,3,5 benzène puis de trichloro-1,3,5 benzène. La présence en grande quantité de trichloro-1,2,4 benzène favorise la recombinaison de celui-ci avec le pentachlorobenzène, diminuant ainsi sa concentration. Le bilan de la réaction se traduit alors par une isomérisation du trichloro-1,2,4 benzène en trichloro-1,3,5 benzène en présence de tétrachlorobenzène.

30



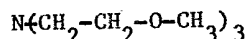
De la même façon, lorsque l'on met en oeuvre comme produit de départ, le tétrachloro-1,2,3,4 benzène, on observe une transformation quasi quantitative (de l'ordre de 90 %) en isomères-1,2,3,5 et 1,2,4,5 et en trichloro-1,2,4 et 1,3,5 benzène et en pentachlorobenzène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise un agent séquestrant de formule (I) dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_5$  et  $n$  ayant la signification précédente.

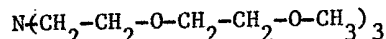
Parmi ces derniers, on préfère encore plus particulièrement mettre en oeuvre les agents séquestrants pour lesquels  $n$  est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 6 et pour lesquels  $R_5$  représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

On peut citer :

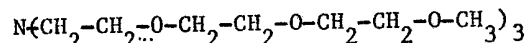
- la tris(oxa-3 butyl)amine de formule :



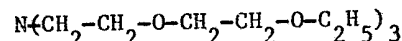
- la tris(dioxa-3,6 heptyl)amine de formule :



- la tris(trioxa-3,6,9 décyl)amine de formule :

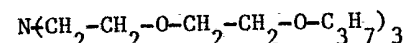


- la tris(dioxa-3,6 octyl)amine de formule :

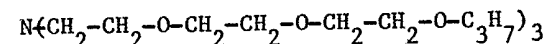


- la tris(trioxa-3,6,9 undécyl)amine de formule :

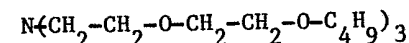
- la tris(dioxa-3,6 nonyl)amine de formule :



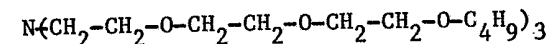
- la tris(trioxa-3,6,9 dodécyl)amine de formule :



- la tris(dioxa-3,6 décyl)amine de formule :

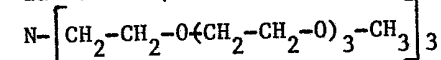


- la tris(trioxa-3,6,9 tridécyl)amine de formule :



- la tris (tetra-oxa-3,6,9,12 tridecyl) amine de formule :

- la tris (tetra-oxa-3,6,9,12 tridecyl) amine de formule :



Le ou les amidures alcalins utilisés dans le cadre du procédé selon l'invention sont choisis parmi le groupe comprenant  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$ . On préfère utiliser  $\text{NaNH}_2$ .

5 Le ou les alcoolates alcalins utilisés dans le cadre du procédé selon l'invention sont choisis parmi le groupe comprenant les composés  $\text{RO-M}^+$  où  $\text{M}^+$  représente de préférence  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  et où R représente un radical alkyle contenant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer comme exemple de t-butylate de  
10 sodium, de potassium.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre de préférence à une température comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ . Encore plus préférentiellement, la réaction a lieu entre 0 et  $40^\circ\text{C}$ .

On opère de préférence à la pression atmosphérique. Bien  
15 entendu, des pressions supérieures ou inférieures à la pression atmosphérique ne sont pas exclues.

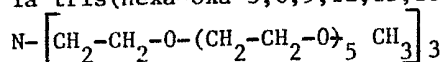
On utilise l'agent séquestrant en quantité telle que le rapport molaire de l'agent séquestrant de formule (I) à l'amidure alcalin est, de préférence, compris entre environ 0,005 et environ  
20 0,5. Encore plus préférentiellement, ce rapport est compris entre environ 0,02 et environ 0,2.

Le rapport molaire de l'amidure alcalin au(x) polychlorobenzène(s) de départ est compris de préférence entre environ 1 et environ 0,05. Encore plus préférentiellement, il est compris entre  
25 environ 0,5 et environ 0,05.

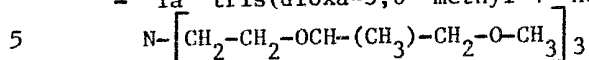
Les proportions des polychlorobenzènes de départ, quand un mélange de ceux-ci est utilisé, peuvent varier dans de larges limites. Ces proportions ne sont pas un élément critique de l'invention.

30 Le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant pour la préparation de trichloro-1,3,5 benzène. En effet, le trichloro-1,3,5 benzène est un intermédiaire d'une grande importance pour la synthèse de composés à activité phytosanitaire qui est obtenu dans l'art antérieur selon des procédés de mise en oeuvre.  
35 délicate et coûteuse comme par exemple, par chloration du bromo-1 dichloro-3,5 benzène, en présence d'un composé azobisnitrile ou d'un peroxyde de benzoyle (demande de brevet japonais 78.18797).

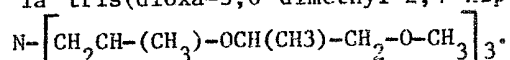
- la tris(hexa-oxa-3,6,9,12,15,18 nonadecyl)amine de formule :



- la tris(dioxa-3,6 méthyl-4 heptyl) amine de formule :



- la tris(dioxa-3,6 diméthyl-2,4 heptyl) amine de formule :



Les amines utilisées dans le procédé selon l'invention sont connues en tant que telles dans l'art antérieur. C'est ainsi que le  
10 brevet français 1.302.365 cite l'obtention des amines tertiaires  $N(CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$  et  $N(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3)_3$  comme sous produits de la synthèse des amines primaires et secondaires correspondantes, ces amines primaires et secondaires étant des produits intéressants comme intermédiaires en vue de la synthèse de  
15 substances pharmaceutiques, comme inhibiteurs de corrosion, comme intermédiaires en vue de la synthèse de produits chimiques intéressants en agriculture et comme émulsifiants. Il n'est pas inutile de souligner que le domaine d'application des composés obtenus dans le brevet 1.302.365 précité simultanément aux amines utilisées dans  
20 le procédé objet de la présente demande est totalement étranger au domaine de l'invention.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en présence ou en l'absence de solvant. Dans ce dernier cas, c'est le(s) polychlorobenzène(s) de départ qui joue(nt) le rôle de solvant.  
25 Quand on utilise un tiers solvant, ce dernier doit répondre à un certain nombre de conditions : il faut d'abord qu'il solubilise l'agent séquestrant (ce dernier est soluble dans la plupart des solvants usuels) et les polychlorobenzènes ; il faut aussi qu'il soit inerte chimiquement vis à vis des polychlorobenzènes et de  
30 l'amidure.

On choisit, de préférence, un solvant aromatique comme par exemple, le chlorobenzène, le benzène ou le toluène.

Le choix de l'agent séquestrant le plus adapté à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention se fait, en outre, en tenant  
35 compte de la taille du cation alcalin de l'amidure. Plus la taille du cation sera importante, plus le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans la molécule de l'agent séquestrant devra être élevé.

L'invention a donc également pour objet un procédé d'isomérisation et/ou de réarrangement tel que défini ci-dessus, pour la préparation du trichloro-1,3,5 benzène caractérisé en ce que l'on met en réaction, au moins un tétrachlorobenzène éventuellement en mélange avec le trichloro-1,2,3 benzène et/ou le trichloro-1,2,4 benzène et/ou le pentachlorobenzène et/ou l'hexachlorobenzène.

Il est clair pour l'homme de l'art que le(s) tétrachlorobenzène(s) de départ peu(ven)t être également obtenu(s) in situ par isomérisation et/ou réarrangement d'autres polychlorobenzènes.

Plus particulièrement, on préfère mettre en réaction au moins un tétrachlorobenzène et le trichloro-1,2,4 benzène.

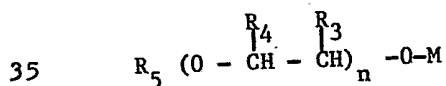
En effet, lorsque l'on met en oeuvre un seul tétrachlorobenzène ou un mélange de tétrachlorobenzènes, la demanderesse a constaté qu'il se forme du trichloro-1,3,5 benzène en mélange avec du trichloro-1,2,4 benzène et une quantité équivalente de pentachlorobenzène. Le pentachlorobenzène ainsi produit réagit avec le trichloro-1,2,4 benzène pour redonner un mélange de tétrachlorobenzènes. On limite la formation du pentachlorobenzène tout en conservant la production de trichloro-1,3,5 benzène en introduisant dans le milieu du trichloro-1,2,4 benzène.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise un mélange de tétrachloro-1,2,4,5 benzène et trichloro-1,2,4 benzène.

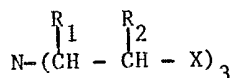
On utilise de préférence le(s) tétrachloro-1,2,4,5 benzène(s) et le trichloro-1,2,4 benzène en quantités telles que le rapport molaire du tétrachloro au trichloro est compris entre environ 0,5 et environ 10.

Le mélange de polychlorobenzènes obtenu en fin de réaction est séparé selon les techniques bien connues de l'homme de l'art comme par exemple par distillation et/ou cristallisation fractionnée.

Les agents séquestrants de formule (I) utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent être préparés par condensation d'un sel de formule :



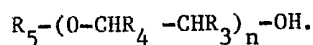
où  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $n$  ont la signification précédente et où  $M$  représente un atome de métal alcalin choisi parmi le sodium, le potassium et le lithium, soit sur une amine de formule générale :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  ont la signification précédente et X représente le chlore ou le brome, soit sur le chlorhydrate ou le bromhydrate correspondant.

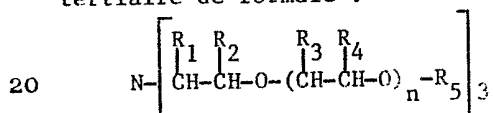
Le rapport molaire sel de métal alcalin/amine est compris entre environ 3 et environ 5.

L'opération de condensation est réalisée à une température comprise entre 100 et 150°C pendant 1 à 15 h en présence d'un solvant qui peut être par exemple le chlorobenzène ou de préférence le monoalkyléther d'éthylène glycol de formule :

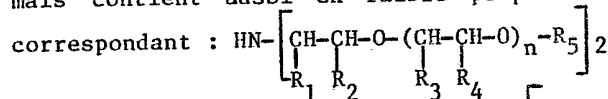


On opère de préférence de telle sorte qu'on ait une solution contenant de 2 à 5 moles de sel de métal alcalin par litre de solvant.

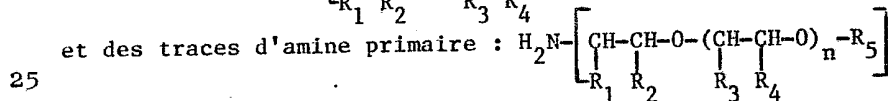
Le mélange en fin de réaction contient principalement l'amine tertiaire de formule :



mais contient aussi en faible proportion de l'amine secondaire correspondant :



et des traces d'amine primaire :



Les amines tertiaires, secondaires et primaires sont généralement respectivement dans le rapport 90 : 8 : 2 après distillation.

On peut utiliser dans le procédé selon l'invention directement le mélange ci-dessus obtenu après première distillation, c'est-à-dire contenant les trois types d'amines.

On préfère, pour une meilleure mise en oeuvre de l'invention, effectuer une distillation plus poussée du mélange ci-dessus afin d'obtenir une amine tertiaire sensiblement pure.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture des exemples qui vont suivre qui ne sauraient être considérés comme une limitation de l'invention.

Exemple N° 1 :

Dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit sous azote (anhydre) 0,1 mole de 5 tétrachlorobenzène 1 2 4 5 soit 21,8 g puis on complète à 100 g avec du chlorobenzène anhydre. Le mélange est agité et refroidi à 15°C. On ajoute alors 0,005 mole de tris (dioxo-3,6 heptyl) amine soit 1,6 g et 3,9 g d'un mélange d'amidure de sodium dans le toluène (50% - 50%) soit environ 0,05 mole d'amidure de sodium.

10 Après une heure à 15°C sous agitation, le mélange des polychlorobenzènes se compose de :

	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	12,8
	trichloro-1,2,4 benzène	6,1
15	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	36
	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	24
	tétrachloro-1,2,3,4 benzène	2,1
	pentachlorobenzène	15

Exemple N° 2 :

20 Dans les conditions opératoires utilisées dans l'exemple N° 1, on introduit sous azote, 0,1 mole de tétrachlorobenzène-1,2,3,4 soit 21,8 g puis on complète à 100 g avec du chlorobenzène anhydre. On ajoute 0,005 mole de tris (dioxo-3,6 heptyl)amine soit 1,6 g et 2 g d'amidure de sodium en solution dans le toluène. On observe une 25 augmentation de la température de 19°C à 25°C. Après 2 h de réaction, sous agitation, la composition des polychlorobenzènes est la suivante :

	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	7
30	trichloro-1,2,4 benzène	15
	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	22,4
	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	33,6
	tétrachloro-1,2,3,4 benzène	6,3
	pentachloro-benzène	16

35 Exemple N° 3 :

Dans les conditions opératoires de l'exemple N° 2, on remplace le tétrachloro-1,2,3,4 par le tétrachloro-1,2,3,5. On obtient après 30 minutes de réaction, un mélange ayant la composition suivante :

	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	14
	trichloro-1,2,4 benzène	2
5	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	21
	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	48
	tétrachloro-1,2,3,4 benzène	2
	pentachlorobenzène	13

Il est possible d'augmenter la teneur en trichloro-1,3,5 et de  
 10 diminuer la teneur en pentachloro en ajoutant au mélange réactionnel, du trichloro-1,2,4.

Exemple N° 4 :

Dans un ballon tricol de 1 litre équipé d'un agitateur mécanique, d'une arrivée d'azote, on introduit successivement 500 g de  
 15 chlorobenzène anhydre, 108 g de tétrachlorobenzène-1,2,4,5, (0,5 mole) 90,7 g de trichlorobenzène-1,2,4 et 8 g de tris (dioxo-3,6 heptyl)amine. Le mélange est agité puis on ajoute 20 g d'amidure de sodium en solution dans 20 g de toluène. La température du mélange varie de 20 à 32°C et après 2 h de réaction, la composition des  
 20 polychlorobenzènes est la suivante :

	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	17
	trichloro-1,2,4 benzène	36
	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	15
25	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	23
	tétrachloro-1,2,3,4 benzène	5
	pentachlorobenzène	3

Exemple N° 5 :

Dans les conditions opératoires de l'exemple n° 4, on remplace  
 30 la tris(dioxo-3,6 heptyl)amine par la tris(dioxo-3,6 nonyl) amine. On obtient, après 1 h de réaction, un mélange ayant la composition suivante :

	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	16
35	trichloro-1,2,4 benzène	36
	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	15
	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	24

tétrachloro-1,2,3,4 benzène	5
pentachlorobenzène	3

Exemple N° 6 :

5 Dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit sous azote (anhydre) 14,25 g d'hexachlorobenzène (0,05 mole), 29,4 g de paradichlorobenzène (0,2 mole), 55 g de chlorobenzène, 1,6 g de tris(dioxa-3,6 heptyl)amine et 4,5 g d'amidure de sodium. Après une heure à 20°C sous agita-

10 tion, le mélange de polychlorobenzènes se compose de :

	<u>Pourcentage</u>
<u>Polychlorobenzènes</u>	
paradichlorobenzène	71,8
trichloro-1,2,4 benzène	0,2
tétrachloro-1,2,4,5 benzène	1,6
15 tétrachloro-1,2,3,5 benzène	2
tétrachloro-1,2,3,4 benzène	0,4
pentachlorobenzène	16
hexachlorobenzène	8

Exemple N° 7 :

20 Dans un réacteur de 250 ml double enveloppe et d'une agitation magnétique, on introduit sous azote (anhydre) 21,6 g de tétrachloro-1,2,4,5 benzène (0,1 mole), 18,15 g de trichloro-1,2, 4 benzène (0,1 mole), 60 grammes de chlorobenzène, 1,8 g de tris(dioxa-3,6 octyl)amine (0,005 mole) et 3,9 g d'amidure de sodium

25 (0,1 mole). Après 1 h 30 à 17°C sous agitation, le mélange de polychlorobenzènes se compose de :

	<u>Pourcentage</u>
<u>Polychlorobenzènes</u>	
trichlorobenzène-1,3,5	8,3
trichlorobenzène-1,2,4	42,53
30 tétrachlorobenzène-1,2,4,5	40,65
tétrachlorobenzène-1,2,3,5	
tétrachlorobenzène-1,2,3,4	4,6
pentachlorobenzène	3,9

Exemple N° 8 :

35 Dans un réacteur de 150 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit sous azote (anhydre) 10,8 g de tétrachlorobenzène-1,2,4,5, (0,05 mole) et 9 grammes de trichloro-1,2,4 benzène (0,05 mole), 30 grammes de toluène, 0,8 gramme de

tris(dioxa-3,6 heptyl)amine et 2 grammes d'amidure de sodium (0,05 mole). Après une heure sous agitation à 30°C, le mélange de polychlorobenzènes se compose de :

5	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	12,3
	trichloro-1,2,4 benzène	43
	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	16
	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	23
10	tétrachloro-1,2,3,4 benzène	3,8
	pentachlorobenzène	1,8

Exemple N° 9 :

Dans un réacteur de 150 ml muni d'un réfrigérant et d'une cuve de refroidissement, on introduit sous azote (anhydre) 43,6 g de  
 15 tétrachloro-1,2,4,5 benzène (0,2 mole), 9 grammes de trichloro-1,2,4 benzène (0,05 mole), 150 g de chlorobenzène, 1,6 g de tris(dioxa-3,6 heptyl)amine (0,005 mole), 2 g d'amidure de sodium (0,05 mole).

Après 30 minutes sous agitation à 10°C, la composition du mélange  
 20 de polychlorobenzènes est :

	<u>Polychlorobenzènes</u>	<u>Pourcentage</u>
	trichloro-1,3,5 benzène	10,6
	trichloro-1,2,4 benzène	32
	tétrachloro-1,2,3,5 benzène	19
25	tétrachloro-1,2,4,5 benzène	28
	tétrachloro-1,2,3,4 benzène	4,4
	pentachlorobenzène	6

Exemple N° 10 : Préparation de la tris(dioxa-3,6 heptyl)amine

a) Dans un ballon tricol d'un litre, muni d'un agitateur  
 30 mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, on introduit 380 g de méthoxy-2 éthanol (5 moles). On ajoute 23 g de sodium (1 mole) en 3 heures en maintenant la température de mélange à 40°C.

b) au mélange précédent, on ajoute 51,6 g de chlorhydrate de  
 tris(chloro-2 éthyl)amine (soit 0,215 mole). On chauffe alors le  
 35 mélange à reflux du méthoxy-2 éthanol (125°C) pendant 12 heures, puis on distille le solvant sous pression réduite. Le méthoxy-2 éthanolate de sodium en excès est neutralisé par addition de 11,6 cm<sup>3</sup> d'HCl aqueux (10 N). Le chlorure de sodium est filtré et la

solution est distillée.

Exemple N° 11 : Préparation de la tris(dioxa-3,6 octyl)amine.

a) Dans un ballon tricol d'un litre, muni d'un agitateur  
5 mécanique, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, on introduit 450 g  
d'éthoxy-2 éthanol (5 moles). On ajoute 23 g de sodium (1 mole), en  
3 heures en maintenant la température de mélange à 40°C.

b) Au mélange précédent, on ajoute 51,6 g de chlorhydrate de  
tris(chloro-2 éthyl)amine (soit 0,215 mole). On chauffe alors le  
10 mélange à reflux du éthoxy-2 éthanol pendant 12 heures puis on  
distille le solvant sous pression réduite. L'éthoxy-2 éthanolate de  
sodium en excès est neutralisé par addition de 12 cm<sup>3</sup> d'HCl aqueux  
(10 N). Le chlorure de sodium est filtré et la solution est dis-  
tillée. La tris(dioxa-3,6 octyl)amine distille entre 200°C et 210°C  
15 sous 1 mmHg. Le rendement est de 68 %.

# REVENDECATIONS

1. Procédé d'isomérisation et/ou de réarrangement de polychlorobenzènes caractérisé en ce que l'on met en réaction, d'une

5 part :

- au moins un tétrachlorobenzène éventuellement en mélange avec au moins un trichlorobenzène et/ou le pentachlorobenzène et/ou l'hexachlorobenzène

- ou le pentachlorobenzène éventuellement en mélange avec  
10 au moins un trichlorobenzène et/ou l'hexachlorobenzène

- ou l'hexachlorobenzène en mélange avec au moins un trichlorobenzène et/ou un dichlorobenzène

et, d'autre part, au moins un amidure alcalin et/ou un alcoolate alcalin en présence d'au moins un agent séquestrant de formule :

15 
$$N-\left[CHR_1-CHR_2-O-(CHR_3-CHR_4-O)_n-R_5\right]_3 \quad (I)$$

dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à environ 10 ( $0 \leq n \leq 10$ ),  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et  $R_5$  représente un  
20 radical alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical phényle ou un radical  $-C_m H_{2m} - \emptyset$  ou  $C_m H_{2m+1} - \emptyset$ , où m est compris entre 1 et 12 ( $1 \leq m \leq 12$ ).

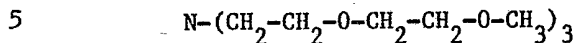
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans la formule (I)  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.  
25

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans la formule (I) n est un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 6.

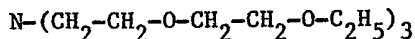
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que  
30 dans la formule (I)  $R_5$  représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans la formule (I)  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, n est un  
35 nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 6 et  $R_5$  représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'agent séquestrant de formule (I) est la tris(dioxa-3,6 heptyl) amine de formule :



7. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'agent séquestrant de formule (I) est la tris(dioxa-3,6 octyl) amine de formule :



10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on opère en présence d'un solvant aromatique.

9. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le groupe comprenant le chlorobenzène, le benzène et le toluène.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'amidure alcalin est l'amidure de lithium, de potassium ou de sodium.

11. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'alcoolate alcalin est choisi parmi le groupe comprenant les composés  $RO-M^+$  ou  $M^+$  représente le sodium ou le potassium et où R représente un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on opère à une température comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  environ.

13. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport molaire de l'amidure alcalin à l'agent séquestrant de formule (I) est compris entre environ 0,005 et environ 0,5.

14. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport de l'amidure alcalin au(x) polychlorobenzène(s) de départ est compris entre environ 1 et environ 0,05.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la préparation du trichloro-1,2,5 benzène caractérisé en ce que l'on met en réaction au moins un tétrachlorobenzène éventuellement en mélange avec le trichloro-1,2,3 benzène et/ou le trichloro-1,2,4 benzène et/ou le pentachlorobenzène et/ou l'hexachlorobenzène.

16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'on met en réaction au moins un tétrachlorobenzène en mélange avec le trichloro-1,2,4 benzène.

5 17. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'on met en réaction le mélange tétrachloro-1,2,4,5 benzène et trichloro-1,2,4 benzène.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7 caractérisé en ce que le rapport molaire tétrachloro au trichloro -  
10 est compris entre environ 0,5 et environ 10.