



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
			30-7-76

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
601.219	1-8-75	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALQUILBENCENOS CLORADOS.

71 SOLICITANTE (S)
HOOKEE CHEMICALS & PLASTICS CORP.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 189 Niagara Falls, New York 14302, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
JOHN C. GRAHAM.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

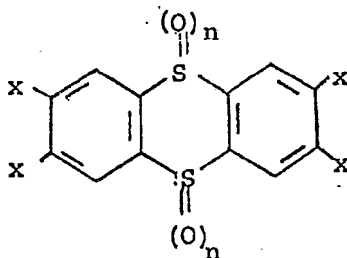
1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Un procedimiento para la producción de alquilbencenos clorados en el núcleo que consiste en hacer reaccionar, en fase líquida, un alquilbenceno con cloro, en presencia de un catalizador ácido de Lewis y un co-catalizador constituido por un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula:

10



15

donde cada símbolo n es 0 o 1, y cada símbolo x es hidrógeno o un sustituyente aceptor de electrones, con la condición de que por lo menos un símbolo x es un sustituyente aceptor de electrones. Los productos alquilbencenos monoclorados preparados de esta forma se caracterizan por una relación convenientemente baja de isómero orto a para.

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25

La reacción química del cloro con los alquilbencenos, como tolueno, para preparar compuestos clorados sustituidos en el núcleo como monoclorotolueno, es muy conocida y de considerable importancia comercial. Estas reacciones se llevan a cabo generalmente en presencia de un catalizador de cloración como cloruro de antimonio, cloruro férrico, cloruro de aluminio y similares. Los productos habituales de estas reacciones son una mezcla de diversos compuestos monoclorados y/o policlorados y diversos isómeros de posición de estos compuestos. Por ejemplo, en la cloración por sustitución en fase líquida del tolueno, por reacción de cloro y tolueno pa-

30

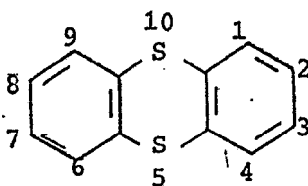
1 ra formar monoclorotolueno, el producto habitual es una mez-  
cla de orto-clorotolueno y para-clorotolueno que, además,  
puede contener cantidades variables de otros productos clo-  
5 rados tales como meta-clorotolueno, diclorotolueno, policlo-  
rotolueno y cloruros bencílicos. Entre los principales pro-  
ductos de reacción, esto es, el orto-clorotolueno y el para-  
clorotolueno, este último es el de mayor importancia comercial.  
En el pasado, se ha dedicado un esfuerzo considerable a diri-  
gir la reacción de cloración de tal forma que se redujera la  
10 relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno, es decir,  
a descubrir condiciones de reacción bajo las cuales sea favo-  
recida la formación de para-clorotolueno. Así, por ejemplo,  
se sabe por la patente estadounidense 1.946.040 que, cuando  
se hacen reaccionar los alquilbencenos con cloro, el rendi-  
15 miento de producto para-clorado aumenta cuando se utiliza un  
catalizador mixto constituido por azufre y tricloruro de anti-  
monio y, opcionalmente, hierro o plomo. En la patente britá-  
nica 1.153.746 (1969) se descubre que en la cloración de to-  
lueno en presencia de un catalizador de cloración del núcleo,  
20 como cloruro férrico, cloruro de antimonio y similares, la  
relación de isómeros orto-cloro a para-cloro producida pue-  
de ser reducida mediante la presencia de un compuesto sulfu-  
rado orgánico como tiofeno, hexadecilmercaptano, dibenzotiofe-  
no y similares. Además, en la patente británica 1.163.927  
25 (1969) se indica que la proporción de para-clorotolueno pro-  
ducido puede aumentar cuando el tolueno es clorado en presen-  
cia de azufre elemental o de un compuesto inorgánico de azu-  
fre y un catalizador de cloración en el núcleo como cloruro  
30 férrico, cloruro de aluminio, cloruro de antimonio, cloruro

1 de cinc, yodo, cloruro de molibdeno, cloruro estannoso, tetracloruro de circonio o trifluoruro de boro. En la patente  
estadounidense 3.226.447, concedida el 28 de Diciembre de  
5 por sustitución de bencenos y tolueno con cloro, la relación  
de isómero orto a isómero para en el producto clorado puede  
ser reducida cuando la reacción se lleva a cabo en presen-  
cia de un catalizador de haluro de hierro, aluminio o anti-  
10 monio y un co-catalizador que es un compuesto orgánico de  
azufre donde el azufre es divalente. Son ejemplos de estos  
co-catalizadores diversos mercaptanos, ácidos mercaptocarboxí-  
licos alifáticos, ácidos tiocarboxílicos alifáticos, sulfuros  
de alquilo, disulfuros de alquilo, tiofenoles, sulfuros de  
15 arilo, disulfuros de arilo y similares, que contienen azufre  
divalente. El uso de estos co-catalizadores en la cloración  
del tolueno da lugar a un producto donde la relación de orto-  
clorotolueno a para-clorotolueno es de 1,2, lo que constituye  
una mejora considerable sobre la relación de isómero orto a  
20 para conseguido en ausencia del co-catalizador. Sin embargo,  
es evidente que incluso una relación de 1,2 de isómero orto  
a para representa un inconveniente económico considerable por  
la producción de cantidades sustanciales - superiores al 50 %  
de la mezcla de monoclorotoluenos - del isómero orto indesea-  
do. Así, es evidente que se deriva un importante beneficio  
25 comercial si se reduce todavía más la relación de isómero  
orto a isómero para.

Un objeto de esta invención es proporcionar un procedi-  
miento para la cloración nuclear orientada de los compuestos  
aromáticos, donde la formación de isómeros para-cloro en el  
30 producto clorado es sustancialmente aumentada. Otro objeto es

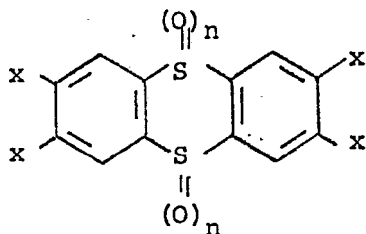
1 proporcionar un procedimiento para la cloración nuclear  
orientada de los alquilbencenos, donde el producto clorado se  
caracteriza por una baja relación de isómero orto-cloro a  
isómero para-cloro. Otro objeto es proporcionar nuevos cata-  
5 lizadores para la halogenación para-orientada de compuestos  
aromáticos, especialmente alquilbencenos. Todavía otro obje-  
to es proporcionar un nuevo sistema catalizador a base de  
un co-catalizador para-orientador que comprende un compuesto  
de tiantreno o una mezcla de ellos.

10 Los compuestos de tiantreno empleados como co-cata-  
lizadores para-orientadores de acuerdo con esta invención se  
describen a continuación de acuerdo con el actual sistema  
del Chemical Abstracts donde la numeración de las posicio-  
nes de los anillos es la siguiente:



15  
20 COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona un  
procedimiento para la producción de alquilbencenos clorados  
en el núcleo que consiste en hacer reaccionar, en fase lí-  
quida, un alquilbenceno con cloro en presencia de un sis-  
25 tema catalizador que comprende un catalizador ácido de Le-  
wis y un co-catalizador constituido por un compuesto de  
tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno caracteri-  
zados por la fórmula:



1  
5 donde cada símbolo n es 0 o 1 y cada símbolo x es hidrógeno o un sustituyente aceptor de electrones, con la condición de que por lo menos un símbolo x es un sustituyente aceptor de electrones.

10 En el procedimiento de esta invención puede emplearse una amplia variedad de catalizadores ácidos de Lewis conocidos. El término "catalizador ácido de Lewis", en el sentido utilizado aquí, incluye además de los ácidos de Lewis los compuestos o elementos que forman o funcionan como ácidos de Lewis bajo las condiciones de la reacción de cloración.  
15 Los catalizadores preferidos para este fin son los compuestos de antimonio, plomo, hierro, molibdeno y aluminio, incluidos por ejemplo los haluros, oxihaluros, óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonilos y formas elementales de estos elementos y mezclas de estos compuestos y todavía mejor  
20 los cloruros, oxiclорuros, óxidos y formas elementales de antimonio y hierro. Son típicos de los catalizadores que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención el cloruro de aluminio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, trióxido de antimonio, tetróxido de antimonio,  
25 pentóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, oxiclорuro de antimonio, molibdeno-hexacarbonilo, sulfuro de plomo, cloruro férrico, cloruro ferroso, sulfato ferroso, óxido férrico, sulfuro ferroso, disulfuro de hierro, hierro-pentacarbonilo, hierro metálico y similares.  
30

1

Los co-catalizadores de tiantreno adecuados para uso en el procedimiento de esta invención se caracterizan por la fórmula antes dada e incluyen, por ejemplo, compuestos de tiantreno así como los mono- o di-sulfóxidos análogos, donde hay presente uno o más sustituyentes aceptores de electrones en las posiciones designadas, así como mezclas de estos compuestos. Cuando hay presente más de un sustituyente aceptor de electrones en el núcleo de tiantreno, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Los sustituyentes aceptores de electrones adecuados que puede haber sobre el núcleo de tiantreno o de óxido de tiantreno en las posiciones x son, por ejemplo, halo-, alcanoil-, aroil-, nitro-, sulfonil-, ciano- y grupos amino cuaternarios y similares, siendo los sustituyentes aceptores de electrones preferidos los grupos cloro-, flúor-, bromo-, acetilo y benzoilo.

5

10

15

20

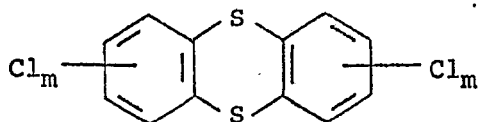
25

Los co-catalizadores preferidos son los compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula antes dada donde n es 0 y por lo menos dos de los sustituyentes x son sustituyentes aceptores de electrones. Los más preferidos son los halo-tiantrenos y en especial los clorotiantrenos o mezclas de clorotiantrenos caracterizados por la fórmula anterior. Es especialmente preferido el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, que puede emplearse solo o como componente de una mezcla de clorotiantrenos.

30

Pueden emplearse como co-catalizadores en el procedimiento de esta invención los halotiantrenos, como mono-, di-, tri- o tetra-halotiantreno y sus mezclas. Los halotiantrenos preferidos son los clorotiantrenos donde el sustituyente cloro se encuentra sobre una o más de las posiciones

1 para con respecto a los átomos de azufre o las mezclas de  
estos isómeros, que pueden caracterizarse por la fórmula:



10 donde m es alrededor de 1 a 2,5 y donde por lo menos algunos  
y preferiblemente la mayoría de los sustituyentes cloro se  
encuentran sobre el núcleo de tiantreno en posiciones para con  
respecto al átomo de azufre. Se prefiere, aunque no es esen-  
15 cial, que estas mezclas de clorotiantreno contengan como com-  
ponente de las mismas el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. Se ha  
encontrado que la presencia de un sustituyente cloro u otro  
sustituyente aceptor de electrones en las posiciones peri,  
es decir, las posiciones 1, 4, 6 y 9, adyacentes a los áto-  
20 mos de azufre, suelen inhibir o reducir el efecto orientador  
en para del co-catalizador de tiantreno. No obstante, cuando  
se emplean mezclas de tiantrenos, puede haber en la mezcla  
compuestos como octaclorotiantreno, heptaclorotiantreno,  
25 hexaclorotiantreno, pentaclorotiantreno y otros donde hay  
presente un cloro en una o más de las posiciones peri, pre-  
feriblemente solo como componente minoritario de la misma.  
Análogamente, cuando se emplean mezclas de otros co-cataliza-  
dores de tiantreno de esta invención, puede haber presentes  
30 compuestos con sustituyentes en las posiciones peri, preferible-  
mente solo como componentes minoritarios de dicha mezcla.

Las mezclas de clorotiantrenos, útiles como co-cata-  
lizadores orientadores en para de acuerdo con esta invención,  
pueden prepararse por cloración del tiantreno en presencia  
30 de un catalizador ácido de Lewis. Cuando el tiantreno se clo-

1

5

ra de esta manera, la sustitución por cloro se produce preferentemente en las posiciones del anillo que son para con respecto a un átomo de azufre, es decir, en las posiciones 2, 3, 7 y 8. Los detalles relativos a la preparación de mezclas de clorotiantreno, así como al compuesto 2,3,7,8-tetraclorotiantreno, están descritos en la solicitud de patente copendiente n° , presentada el

10

15

20

La cantidad de catalizador y co-catalizador empleada puede variar considerablemente. Así, pueden conseguirse beneficios sustanciales en cuanto a la reducción de la relación de isómero orto a para en el producto cuando el catalizador y el co-catalizador están presentes en una cantidad total que oscila entre menos de 0,01 % y 5 % en peso o más, calculado sobre el peso de alquilbenceno y preferiblemente en una relación molar de catalizador a co-catalizador de 0,1:1 a 10:1 aproximadamente. Sin embargo, por razones tanto de eficiencia como económicas, se prefiere emplear el catalizador y el co-catalizador en una cantidad total de alrededor de 0,01 a 2,0 % en peso, calculado sobre el peso del alquilbenceno y en una relación molar de catalizador a co-catalizador de 0,25:1 a 1:1 aproximadamente.

25

30

Bajo la presión atmosférica, la reacción de cloración de esta invención puede llevarse a cabo dentro de amplios límites de temperatura, que oscilan, por ejemplo, entre temperaturas bajo cero (escala Celsius) y más de 100°C. Por ejemplo, en la cloración de tolueno en presencia de un catalizador ácido de Lewis ( $SbCl_3$ ) y un co-catalizador compuesto de tiantreno (una mezcla de clorotiantrenos) se ha encontrado que la

1 cloración transcurre rápidamente a una temperatura tan baja  
como 25°C para producir un monoclorotolueno con una relación  
de isómero orto a para convenientemente baja. (Por debajo  
de alrededor de los 25°C, la reacción es escasa o nula). El  
5 límite superior de temperatura está determinado, naturalmen-  
te, por el punto de ebullición de la mezcla de reacción y,  
de acuerdo con esta limitación del punto de ebullición, pue-  
de llegar a ser de hasta 150°C o más. Sin embargo, no se con-  
sigue ninguna ventaja práctica mediante el uso de temperatu-  
10 ras más altas y se prefiere utilizar temperaturas comprendi-  
das aproximadamente entre 0°C y 125°C y todavía mejor entre  
unos 20°C y 70°C. Aunque se prefiere llevar a cabo el pro-  
cedimiento a la presión atmosférica, si se desea pueden em-  
plearse presiones superiores o inferiores a la atmosférica.

15 Los alquilbencenos que pueden ser clorados de acuer-  
do con esta invención son los diversos alquilbencenos de ca-  
dena lineal o ramificada así como los alquilbencenos susti-  
tuídos. Los alquilbencenos preferidos son aquellos donde el  
grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono y el más  
20 preferido es el tolueno. En la cloración del tolueno de acuer-  
do con esta invención, se obtienen monoclorotoluenos con una  
relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno inferior  
a 1,0 aproximadamente. Se observará que, aunque la preparación  
de monocloroalquilbencenos con una proporción relativamente  
25 alta de para-cloroalquilbenceno, constituye un objeto importan-  
te de esta invención, el producto monoclorado puede ser clora-  
do todavía más, si se desea, para producir derivados clorados  
superiores.

30 El procedimiento de esta invención puede llevarse a  
cabo por cloración del alquilbenceno en solución o en ausencia

1 de disolvente. Los disolventes adecuados que pueden emplearse, si se desea, son, por ejemplo, diversos disolventes halogenados como tetracloruro de carbono o disolventes aromáticos como monoclorobenceno. Sin embargo, se prefiere efectuar la cloración directamente, en ausencia de disolvente.

5 Los siguientes ejemplos específicos se dan para ilustrar mejor esta invención y la forma en que puede ponerse en práctica. Sin embargo, se sobreentiende que los detalles específicos dados en los ejemplos se han seleccionado con fines ilustrativos y no deben considerarse limitativos de la invención. En los ejemplos, salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso y todas las temperaturas se dan en grados Celsius.

15 EJEMPLO 1

En una vasija de reacción se carga una mezcla de 300 partes de tolueno, 3,0 partes de 2,3,7,8-tetraclorotiantrino y 1,95 partes de tricloruro de antimonio y se calienta a unos 50°C. La temperatura se mantiene alrededor de 50°C mientras se introducen 208,0 partes de cloro gaseoso en la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de unas 5 horas y 45 minutos.

20 El producto de reacción se analiza por métodos de cromatografía de gases y se encuentra que contiene aproximadamente 7,8 % de tolueno, 42,7 % de orto-clorotolueno y 49,6 % de para-clorotolueno. No hay presente ningún producto bencénico. La relación de isómero orto a para es de 0,86.

EJEMPLO 2

30 Se prepara una mezcla de reacción como en el Ejemplo 1 a excepción de que solamente se emplean 1,5 partes de cata-

1 lizador tricloruro de antimonio y 3,0 partes de co-cataliza-  
dor tetraclorotiantreno. La temperatura se mantiene alrededor  
de 50°C mientras se introducen 208 partes de cloro gaseoso  
a la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de unas 5  
5 horas 35 minutos. El producto de reacción contienen 26,0 %  
de tolueno, 34,0 % de orto-clorotolueno, 40,0 % de para-clo-  
rotolueno y ningún producto bencílico. La relación de isóme-  
ro orto a para es 0,85.

EJEMPLOS 3-8

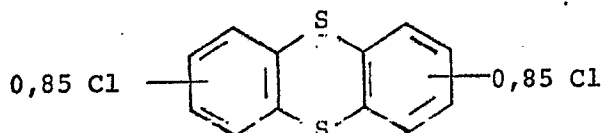
10 Se prepara una serie de compuestos y mezclas de clo-  
rotiantrenos, con cantidades promedias variables de cloro  
sustituído en el núcleo y se utilizan como co-catalizadores  
para-orientadores en el procedimiento de esta invención. Las  
mezclas de clorotiantrenos se preparan mediante una cloración  
15 en fase líquida del tiantreno. En las mezclas empleadas, los  
sustituyentes cloro están presentes predominantemente en las  
posiciones del anillo que son para con respecto a los átomos  
de azufre. Los detalles de la preparación de las mezclas de  
clorotiantreno están descritos en la solicitud de patente  
20 antes mencionada.

Los ejemplos describen la eficacia de diversos com-  
puestos de clorotiantreno y mezclas de los mismos en la clo-  
ración del tolueno a monoclorotolueno con una relación de  
isómero orto a para convenientemente baja. En los ejemplos,  
25 las sustancias reaccionantes tolueno, clorotiantreno y cloru-  
ro de antimonio, en las cantidades indicadas, se cargan en  
una vasija de reacción y se calientan a unos 50°C. La tempe-  
ratura se mantiene alrededor de 50-55°C mientras se introduce  
en la mezcla de reacción cloro gaseoso, en las cantidades in-  
30 dicadas, durante un periodo de 3-6 horas aproximadamente. El

1 producto de reacción se analiza por técnicas de cromatografía de gases con los resultados indicados.

EJEMPLO 3

5 El co-catalizador para-orientador es una mezcla de clorotiantrenos caracterizada por la fórmula:



10

<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad (partes en peso)</u>
tolueno	300
mezcla de clorotiantrenos (indicada anteriormente)	1,5
SbCl <sub>3</sub>	1,0
Cl <sub>2</sub>	208

15

El producto de reacción monoclorotolueno contiene menos del 10 % de tolueno y ningún producto bencílico. La relación de isómeros orto a para es de 1,06.

EJEMPLO 4

20

El co-catalizador para-orientador es el 2,7-diclorotiantreno (p.f. 178,5-180°C).

25

<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad (partes en peso)</u>
tolueno	300
clorotiantreno	0,3
SbCl <sub>3</sub>	0,08
Cl <sub>2</sub>	195-210

30

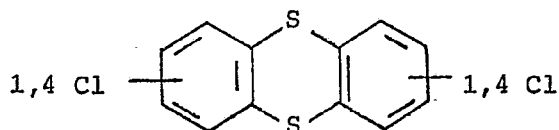
El producto de reacción está constituido predominantemente por orto-clorotolueno y para-clorotolueno en una relación de isómero orto a para de 0,79.

1

EJEMPLO 5

El co-catalizador para-orientador es una mezcla de clorotiantrenos con un punto de fusión comprendido entre 93 y 107°C y caracterizada por la fórmula:

5



10

<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad (partes en peso)</u>
tolueno	300
clorotiantreno	0,30
SbCl <sub>3</sub>	0,20
Cl <sub>2</sub>	116

15

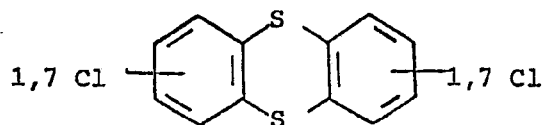
La reacción se interrumpe después de que se ha introducido en el medio de reacción una cantidad ligeramente superior a la mitad de la estequiométrica de cloro. El producto de reacción está constituido por alrededor de 41,1 % de tolueno, 27,8 % de orto-clorotolueno, 31,1 % de para-clorotolueno. La relación de isómero orto a para es 0,83.

20

EJEMPLO 6

El co-catalizador para-orientador es una mezcla de clorotiantrenos con un punto de fusión comprendido entre 162 y 237° y caracterizada por la fórmula:

25



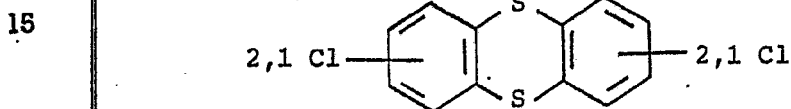
30

1	<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad</u> <u>(partes en peso)</u>
	tolueno	300,0
	clorotiantreno	0,3
5	SbCl <sub>3</sub>	0,2
	Cl <sub>2</sub>	208

El producto de reacción contiene alrededor de 9,5 % de tolueno, 42,6 % de orto-clorotolueno y 48 % de para-clorotolueno. La relación de isómero orto a para es 0,83.

EJEMPLO 7

El co-catalizador para-orientador es una mezcla de clorotiantrenos con un punto de fusión comprendido entre 235 y 252°C y caracterizada por la fórmula:



20	<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad</u> <u>(partes en peso)</u>
	tolueno	92,1
	clorotiantreno	0,046
	SbOCl	0,0245
	Cl <sub>2</sub>	26,0

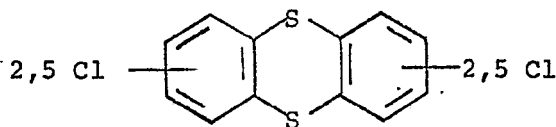
El producto de reacción contiene 63,3 % de tolueno, 17,1 % de orto-clorotolueno y 19,7 % de para-clorotolueno. La relación de isómero orto a para es 0,87.

EJEMPLO 8

El co-catalizador para-orientador es una mezcla de clorotiantreno con un punto de fusión comprendido entre 247 y 263°C y caracterizada por la fórmula:

30

1



5

<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad (partes en peso)</u>
tolueno	300,0
clorotiantreno	0,60
SbCl <sub>3</sub>	0,40
Cl <sub>2</sub>	232,0

10

El producto de reacción contiene alrededor de 17,7 % de tolueno, 38,9 % de orto-clorotolueno, 43,4 % de para-clorotolueno. La relación de isómero orto a para es 0,9.

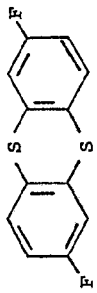
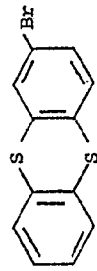
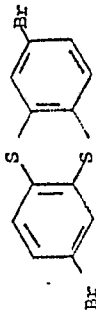
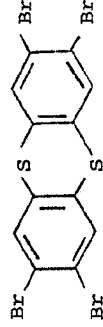
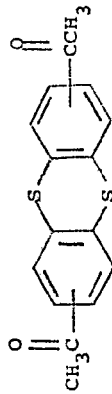
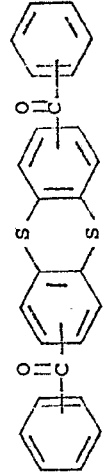
EJEMPLOS 9-14

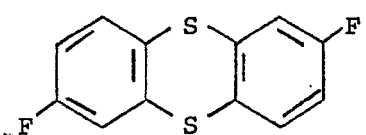
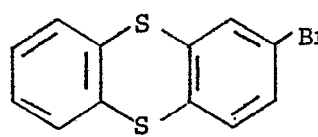
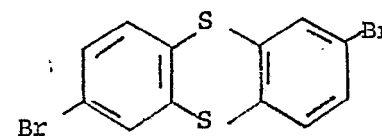
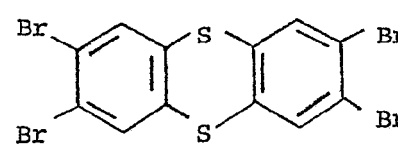
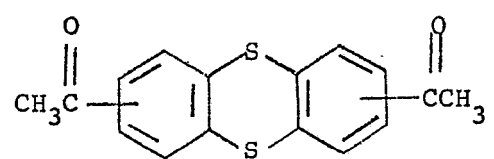
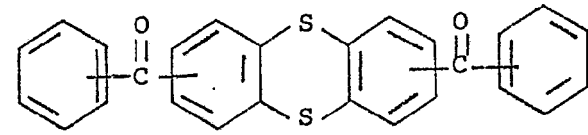
15




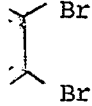
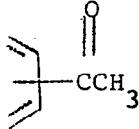
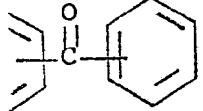
Los siguientes Ejemplos 9-14 ilustran el uso de diversos compuestos de tiantreno como co-catalizadores en la cloración del tolueno. Las reacciones de cloración se llevan a cabo en condiciones esencialmente similares a las empleadas en los Ejemplos 1-8, utilizando el catalizador y el co-catalizador en las cantidades indicadas a continuación, para obtener un producto monoclorotolueno con una relación de isómero orto a para como la indicada. El porcentaje de catalizador y co-catalizador está calculado sobre el peso de tolueno.

25

30

	<u>Ejemplo Co-catalizador</u>	<u>% en peso</u>	<u>Co-catalizador</u>	<u>% en peso</u>	<u>Relación orto/para</u>
1					
5					
9		0,11	SbCl <sub>3</sub>	0,49	0,86
10		0,5	FeCl <sub>3</sub>	0,25	0,98
10		0,1	SbCl <sub>3</sub>	0,024	0,89
15		0,5	SbCl <sub>3</sub>	0,3	0,82
20		0,11	SbCl <sub>3</sub>	0,04	0,89
25		0,11	SbCl <sub>3</sub>	0,04	0,80
30					

1	<u>Ejemplo Co-catalizador</u>	<u>% en peso</u>	<u>Co-ca</u>
5	9 	0,11	SI
5	10 	0,5	FeC
10	11 	0,1	SbC
15	12 	0,5	SbC
20	13 	0,11	SbC
25	14 	0,11	SbC
30			

<u>Clor</u>	<u>% en peso</u>	<u>Co-catalizador</u>	<u>% en peso</u>	<u>Relación orto/para</u>
	0,11	SbCl <sub>3</sub>	0,49	0,86
	0,5	FeCl <sub>3</sub>	0,25	0,98
	0,1	SbCl <sub>3</sub>	0,024	0,89
	0,5	SbCl <sub>3</sub>	0,3	0,82
	0,11	SbCl <sub>3</sub>	0,04	0,89
	0,11	SbCl <sub>3</sub>	0,04	0,80

1

EJEMPLOS 15-44

5

Los siguientes Ejemplos 15-44 establecen la relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno (orto:para) obtenida cuando el tolueno es clorado como en los ejemplos anteriores, en presencia de un sistema catalizador constituido por un co-catalizador 2,3,7,8-tetraclorotiantreno y diversos catalizadores ácidos de Lewis. En estos ejemplos, el tetraclorotiantreno se emplea en una proporción de alrededor de 1,0 % en peso, calculado sobre la cantidad de tolueno de partida en la mezcla de reacción y el catalizador ácido de Lewis se emplea en la proporción molar indicada.

10

15

20

25

30

Ej.	Catalizador	Relación molar de catalizador a co-catalizador	Orto:para obtenido
15	FeCl <sub>3</sub>	1,0	0,80
16	FeCl <sub>3</sub>	0,5	0,84
17	FeCl <sub>3</sub>	0,25	0,84
18	Fe	1,0	0,84
19	Fe	0,5	0,83
20	Fe	0,25	0,83
21	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,13
22	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,85
23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,87
24	FeCl <sub>2</sub>	0,5	0,84
25	FeS	1,0	0,83
26	FeS	1,5	0,83
27	FeS	2,0	0,85
28	FeS	3,0	0,88
29	Fe(CO) <sub>5</sub>	0,5	0,92
30	PbS	0,5	0,84
31	PbS	1,0	0,88

1

Ej.	Catalizador	Relación molar de catalizador a co-catalizador	Orto:para obtenido
32	W (CO) <sub>6</sub>	0,5	0,99
5 33	SnCl <sub>4</sub>	0,5	1,0
34	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,81
35	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,81
36	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,79
37	SbCl <sub>5</sub>	1,0	0,95
10 38	SbCl <sub>5</sub>	0,5	1,06
39	SbCl <sub>5</sub>	0,25	0,79
40	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0	0,95
41	SbF <sub>3</sub>	0,5	0,85
42	SbF <sub>3</sub>	0,25	0,79
15 43	Mo(CO) <sub>6</sub>	0,5	0,80
44*	AlCl <sub>3</sub>	1,0	1,01

\* 0,5 % de tetraclorotiantreno.

20

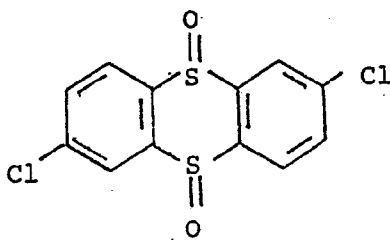
El análisis de los productos obtenidos en los Ejemplos 15-44 indica que hay cantidades traza de cloruro de bencilo en el producto del Ejemplo 30. Los restantes ejemplos no contienen cloruros de bencilo detectables.

EJEMPLO 45

25

Una mezcla de reacción de 50,6 partes de tolueno, 0,091 partes de tricloruro de antimonio y 0,25 partes de 2,7-diclorotiantrensulfóxido (isómero B)

30



1 se carga en una vasija de reacción y se calienta a unos 50°C.  
La temperatura se mantiene alrededor de 50-55° mientras se  
introducen 22 partes de Cl<sub>2</sub> en la mezcla de reacción durante  
un periodo de 3 horas aproximadamente. El monoclorotolueno  
5 producido se analiza por técnicas de cromatografía de gases y  
se encuentra que contiene una relación de isómero orto:para  
de 0,87. No se detecta ningún cloruro de bencilo.

EJEMPLO 46

10 Una mezcla de reacción de 92,1 partes de tolueno,  
0,0414 partes de tricloruro de antimonio y 0,23 de partes de  
2,7-diclorotiantrensulfóxido (isómero α) se carga en una va-  
sija de reacción y se calienta a unos 50°C. La temperatura  
se mantiene alrededor de 50°C mientras se introducen 36 par-  
tes de Cl<sub>2</sub> durante un periodo de 3 horas aproximadamente. El  
15 producto monoclorotolueno se analiza por técnicas de cromato-  
grafía de gases y se encuentra que presenta una relación de  
isómero orto:para de 0,96. Se detectan trazas de cloruro de  
bencilo.

EJEMPLO 47

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 46 a excep-  
ción de que se emplean 0,165 partes de tricloruro de antimo-  
nio y 0,46 de partes de 2,7-diclorotiantrensulfóxido. La re-  
lación de isómero orto:para obtenida es 1,01. Se detectan  
trazas de cloruro de bencilo.

EJEMPLO 48

25 En una vasija de reacción se carga una mezcla de  
106,2 partes de etilbenceno, 0,106 partes de tetraclorotian-  
treno y 0,0185 partes de tricloruro de antimonio y se calien-  
ta a una temperatura de unos 50°C. La temperatura se mantiene  
30 alrededor de 50°C mientras se introducen en la mezcla de reac-



EJEMPLO 51

Se repite el procedimiento del Ejemplo 50 a excepción de que se emplean las siguientes sustancias reaccionantes en las cantidades indicadas:

<u>Sustancias reaccionantes</u>	<u>Cantidad (partes en peso)</u>
tolueno	92,1
octaclorotiantreno	0,1
SbCl <sub>3</sub>	0,023
Cl <sub>2</sub>	63,0

El producto monoclorotolueno obtenido se caracteriza por una relación de isómero orto:para de 1,60.

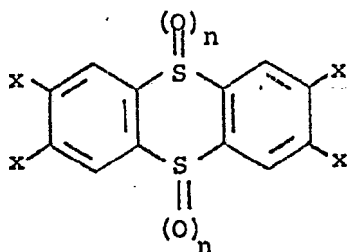
Como puede verse en los Ejemplos 50 y 51, los compuestos de tiantreno como hexaclorotiantreno, octaclorotiantreno, con sustituyentes aceptores de electrones en la posición peri, es decir, adyacentes al átomo de azufre, son notablemente menos eficaces como co-catalizadores para-orientadores en la cloración de alquilbencenos. No obstante, estos compuestos pueden estar presentes, preferiblemente como componente minoritario de las mezclas de clorotiantrenos empleadas como co-catalizadores de acuerdo con esta invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de alquilbencenos clorados en el núcleo que consiste en hacer reaccionar un alquilbenceno con cloro en presencia de un catalizador ácido de Lewis y un co-catalizador constituido por un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantre-

1 no caracterizados por la fórmula:



10 donde cada símbolo n es 0 o 1 y cada símbolo x es hidrógeno o un sustituyente aceptor de electrones, con la condición de que por lo menos un símbolo x es un sustituyente aceptor de electrones.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dicho sustituyente aceptor de electrones está seleccionado entre el grupo formado por halógeno, alcanóilo, aroílo, nitro, sulfonilo, ciano y amino cuaternario.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el grupo alquilo de dicho alquilbenceno es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono.

20 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el catalizador ácido de Lewis es un haluro, oxihaluro, óxido, sulfuro, sulfato, carbonilo o forma elemental de antimonio, plomo, hierro, molibdeno o aluminio.

25 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde el cocatalizador es un compuesto de tiantreno o mezcla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula indicada en la reivindicación 1, donde n es 1.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el alquilbenceno es tolueno.

30 7. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula

1 la indicada en la reivindicación 1, donde dicho sustituyente  
aceptor de electrones es cloro.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, don-  
de el catalizador ácido de Lewis es tricloruro de antimonio.

5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde  
el co-catalizador es 2,7-diclorotiantrensulfóxido..

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 4, don-  
de el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mezcla  
de compuestos de tiantreno, caracterizados por la fórmula in-  
dicada, donde n es 0.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, don-  
de el catalizador ácido de Lewis es un cloruro, oxiclорuro,  
óxido o forma elemental de antimonio o hierro.

15 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-  
de el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mezcla  
de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula  
indicada, donde el sustituyente aceptor de electrones es  
cloro, flúor, bromo, benzoílo o acetilo.

20 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12,  
donde el alquilbenceno es tolueno.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 13,  
donde el catalizador ácido de Lewis es tricloruro de antimo-  
nio.

25 15. Un procedimiento según la Reivindicación 14,  
donde el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mez-  
cla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula  
indicada, donde el sustituyente aceptor de electrones es  
acetilo.

30 16. Un procedimiento según la Reivindicación 14, don-  
de el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mezcla de

1 compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula indi-  
cada, donde el sustituyente aceptor de electrones es ben-  
zoílo.

5 17. Un procedimiento según la Reivindicación 14,  
donde el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mez-  
cla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmu-  
la indicada, donde el sustituyente aceptor de electrones es  
bromo.

10 18. Un procedimiento según la Reivindicación 14,  
donde el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mez-  
cla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmu-  
la indicada, donde el sustituyente aceptor de electrones es  
flúor.

15 19. Un procedimiento según la Reivindicación 10,  
donde el co-catalizador es un compuesto de tiantreno o mez-  
cla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmu-  
la indicada, donde el sustituyente aceptor de electrones es  
cloro.

20 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19,  
donde el catalizador ácido de Lewis es un cloruro, oxiclo-  
ruro, óxido o forma elemental de antimonio o hierro.

21. Un procedimiento según la Reivindicación 20,  
donde el alquilbenceno es tolueno.

25 22. Un procedimiento según la Reivindicación 21,  
donde el co-catalizador es 2,7-diclorotiantreno.

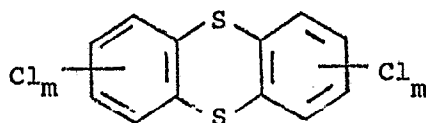
23. Un procedimiento según la Reivindicación 20,  
donde el co-catalizador es 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

30 24. Un procedimiento según la Reivindicación 23,  
donde el alquilbenceno es tolueno.

25. Un procedimiento según la Reivindicación 24,

1 donde el catalizador ácido de Lewis es tricloruro de anti-  
monio.

5 26. Un procedimiento según la Reivindicación 20,  
donde el co-catalizador es una mezcla de compuestos de tian-  
treno caracterizados por la fórmula:



10 donde m es alrededor de 1 a 2,5 y por lo menos algunos de  
los sustituyentes cloro están presentes en el núcleo de  
tiantreno en las posiciones para con respecto al átomo de  
azufre.

15 27. Un procedimiento según la Reivindicación 26,  
donde por lo menos una parte de dicha mezcla de compuestos  
de tiantreno está constituida por 2,3,7,8-tetraclorotiantreno.

20 28. Un procedimiento según la Reivindicación 27, don-  
de el catalizador y el co-catalizador están presentes en una  
proporción de alrededor de 0,01 a 5,0 % en peso, calculada  
sobre el peso de alquilbenceno, y la relación molar de cata-  
lizador a co-catalizador es alrededor de 0,1:1 a 10:1.

25 29. Un procedimiento según la Reivindicación 28,  
donde el alquilbenceno es tolueno.

30 30. Un procedimiento según la Reivindicación 29,  
donde el catalizador ácido de Lewis es tricloruro de anti-  
monio.

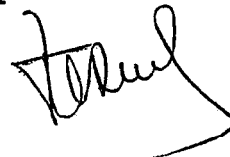
31. Un procedimiento según la Reivindicación 29,  
donde el catalizador ácido de Lewis es cloruro férrico.

30 32. Un procedimiento según la Reivindicación 29,  
donde el catalizador ácido de Lewis es hierro elemental.

1 . 33. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALQUILBENCENOS  
5 CLORADOS.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintisiete pá-  
ginas mecanografiadas.

Madrid 30 de julio de 1976  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

10 

10

15

20

25

30