



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

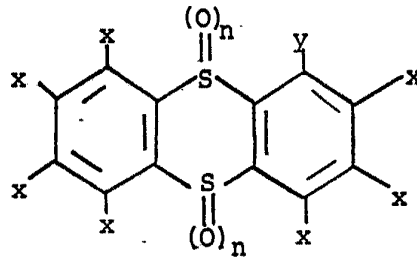
10 ES	11 NUMERO 465.738	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 3.1.78	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 756.449	32 FECHA 3.1.1977	33 PAIS Estados Unidos.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ALQUILBENCENOS NUCLEARES CLORADOS.		
71 SOLICITANTE (ES) HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Niagara Falls, New York 14302 ESTADOS UNIDOS.		
72 INVENTOR (ES) Henry C. Lin, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.		
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

RESUMEN DE LA INVENCION

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 cocatalizador constituido por un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula:



donde n es 0 o 1, y es un sustituyente aceptor de electrones o un sustituyente donador de electrones y cada uno de los símbolos x es hidrógeno, un sustituyente aceptor de electrones o un sustituyente donador de electrones, con la condición de que el número total de sustituyentes aceptores de electrones presente en las posiciones x e y es como mínimo 1 y como máximo 7; el número total de sustituyentes donadores de electrones es como mínimo 1 y como máximo 4; no hay más de 3 sustituyentes donadores de electrones en las posiciones peri y cuando los sustituyentes aceptores de electrones se encuentran en cada una de las posiciones peri, los sustituyentes donadores de electrones están en cada una de las posiciones 2,3,7 y 8.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La reacción química del cloro con los alquilbencenos, como el 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 cloro

1 ración como cloruro de antimonio, cloruro férrico, cloruro  
de aluminio y similares. Los productos habituales de estas  
reacciones son una mezcla de diversos compuestos monoclorada-  
5 dos y/o policlorados y diversos isómeros de posición de los  
mismos. Por ejemplo, en la cloración con sustitución en fase  
líquida del tolueno por reacción de cloro con tolueno para  
formar monoclorotolueno, el producto habitual es una mezcla  
de orto-clorotolueno y para-clorotolueno que además puede  
contener cantidades variables de otros productos clorados  
10 como meta-clorotolueno, diclorotolueno, policlorotolueno y  
cloruros bencílicos. De los principales productos de reacción,  
es decir el orto-clorotolueno y el para-clorotolueno, el de  
mayor valor comercial es este último. Con anterioridad se  
ha dedicado un esfuerzo considerable a dirigir la reacción  
15 de cloración de tal manera que disminuya la relación de orto-  
clorotolueno a para-clorotolueno, es decir, a descubrir con-  
diciones de reacción bajo las cuales se favorezca la forma-  
ción de para-clorotolueno. Así, por ejemplo, en la patente  
estadounidense 1.946.040 se indica que cuando se hacen reac-  
20 cionar los alquilbencenos con cloro, el rendimiento de pro-  
ducto para-clorado aumenta mediante el uso de un catalizador  
mixto constituido por azufre y tricloruro de antimonio y,  
opcionalmente, hierro o plomo. En la patente británica  
1.153.746 (1969) se indica que en la cloración de tolueno en  
25 presencia de un catalizador de cloración del anillo, como  
cloruro férrico, cloruro de antimonio y similares, la reac-  
ción de isómeros orto-cloro a para-cloro producida puede ser  
reducida por la presencia de un compuesto orgánico de azufre  
como tiofeno, hexadecilmercaptano, dibenzotiofeno o similares.  
30 Además, en la patente británica 1.163.927 (1969) se indica

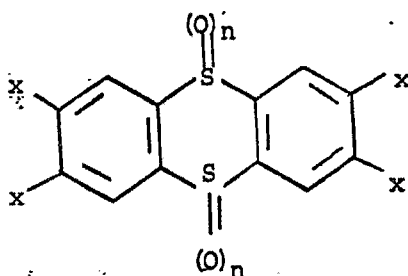
1 que la proporción de para-clorotolueno producida puede aumen-  
tar cuando el tolueno se clora en presencia de azufre elemen-  
tal o de un compuesto inorgánico de azufre y un catalizador  
de cloración en el anillo como cloruro férrico, cloruro de  
5 aluminio; cloruro de antimonio, cloruro de cinc, yodo, clo-  
ruro de molibdeno, cloruro estannoso, tetracloruro de circo-  
nio o trifluoruro de boro. En la patente estadounidense  
3.226.447, concedida el 28 de Diciembre de 1965 a Bing y co-  
laboradores, se indica que en la cloración por sustitución  
10 de benceno y tolueno, la relación de isómero orto a isómero  
para en el producto clorado puede ser reducida cuando la  
reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador a  
base de un haluro de hierro, aluminio o antimonio y un coca-  
talizador que es un compuesto orgánico de azufre donde el  
15 azufre se encuentra en estado divalente. Son ejemplos de  
estos cocatalizadores los diversos mercaptanos, ácidos carbo-  
xílicos mercaptoalifáticos, ácidos tiocarboxílicos alifáti-  
cos, sulfuros de alquilo, disulfuros de alquilo, tiofenoles,  
sulfuros de arilo, disulfuros de arilo y similares que con-  
20 tienen azufre divalente. El uso de estos cocatalizadores en  
la cloración del tolueno da lugar a la formación de un pro-  
ducto donde la relación de orto-clorotolueno a para-cloroto-  
lueno es 1,2, lo que supone una mejora considerable sobre la  
relación de isómero orto a para conseguida en ausencia del  
25 cocatalizador. Sin embargo, es evidente que incluso una rela-  
ción de isómero orto a para de 1,2 representa un considerable  
inconveniente económico al producirse cantidades importantes,  
superiores al 50 % de la mezcla de monoclorotoluenos, del isó-  
mero orto indeseable. Así, es evidente que se derivaría un  
30 importante beneficio comercial de una reducción todavía mayor

1 de la relación de isómero orto a para.

5 En las solicitudes de patentes estadounidenses copendientes números de serie 601.219 y 601.690 de John C. Graham se describen nuevas mejoras en la preparación de monocloro-  
10 toluenos con una baja relación de isómero orto a para. En la solicitud copendiente número 601.690 se describe un procedimiento para la preparación de alquilbencenos clorados en el núcleo, tales como monoclorotolueno, que consiste en hacer reaccionar un alquilbenceno, como el tolueno, con cloro en presencia de un catalizador ácido de Lewis y tiantreno como cocatalizador. Cuando el tolueno es clorado de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente estadounidense copendiente 601.690, se obtiene un monoclorotolueno con una relación de isómeros orto a para de 1,0 aproximadamente.  
15 mente.

20 De acuerdo con la solicitud de patente estadounidense copendiente número de serie 601.219, puede obtenerse un monoclorotolueno con una relación de isómeros orto a para inferior a 1,0 aproximadamente empleando un cocatalizador que comprende un compuesto de tiantreno con sustituyentes aceptores de electrones, como cloro, en su núcleo. Así, de acuerdo con la solicitud de patente estadounidense copendiente número de serie 601.219, se hace reaccionar un alquilbenceno con cloro en presencia de un ácido de Lewis como catalizador y de un cocatalizador constituido por un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno, caracterizados por la fórmula:  
25  
30

---



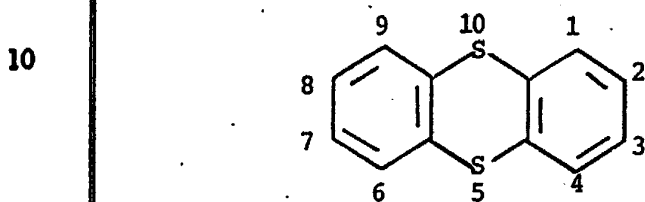
donde cada símbolo n es 0 o 1 y cada símbolo x es hidrógeno o un sustituyente aceptor de electrones.

Aunque los procedimientos de las solicitudes de patentes estadounidenses copendientes 601.219 y 601.690 dan resultados superiores a los de la técnica anterior antes descrita, es evidente que nuevas mejoras serían convenientes y de importancia comercial. Además, el cocatalizador, especialmente el cocatalizador de tiantreno clorado de la solicitud de patente 601.219, se sintetiza mediante una reacción en dos etapas a partir de una selección específica y limitada de materias primas. Así, se observa que sería ventajoso utilizar un cocatalizador que fuera sintetizado más fácilmente a partir de materias primas fácilmente asequibles.

Un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la cloración dirigida al núcleo de compuestos aromáticos. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la cloración dirigida al núcleo de alquilbencenos, especialmente tolueno, en el cual el producto clorado se caracteriza por una relación convenientemente baja de isómeros orto-cloro a para-cloro. Todavía otro objeto es proporcionar un cocatalizador mejorado que oriente a la posición para y que pueda ser convenientemente sintetizado a partir de materias primas fácilmente accesibles. Todavía otro objeto es proporcionar un nuevo sistema catalítico a base de un catalizador que oriente a la posición para, constituido por un

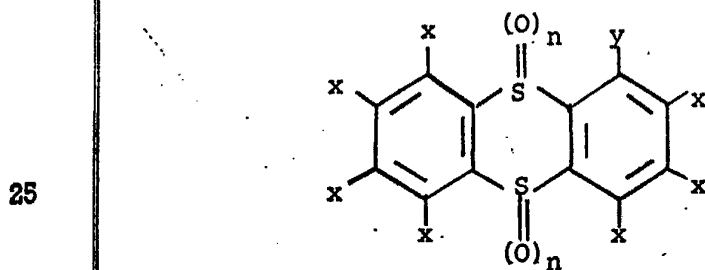
1 compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantre-  
no, con sustituyentes aceptores de electrones y sustituyentes  
donadores de electrones en su núcleo.

5 Los compuestos de tiantreno empleados como cocataliza-  
dores que orientan a la posición para de acuerdo con esta  
invención son descritos a continuación de acuerdo con el  
actual sistema del Chemical Abstracts, donde la numeración  
de las posiciones del anillo es la siguiente:



15 COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-  
cedimiento para la producción de alquilbencenos clorados en  
el núcleo que consiste en hacer reaccionar un alquilbenceno  
con cloro, en presencia de un sistema catalítico que compren-  
de un ácido de Lewis catalizador y un cocatalizador consti-  
tuido por un compuesto de tiantreno o una mezcla de compues-  
tos de tiantreno, caracterizados por la fórmula:



30 donde  $n$  es 0 o 1,  $y$  es un sustituyente aceptor de electrones  
o un sustituyente donador de electrones y cada símbolo  $x$  es  
hidrógeno, un sustituyente aceptor de electrones o un susti-  
tuyente donador de electrones, con la condición de que el

1 número total de sustituyentes aceptores de electrones en las  
posiciones x e y es como mínimo 1 y como máximo 7; el número  
total de sustituyentes donadores de electrones es como  
5 mínimo 1 y como máximo 4; no hay presente más de 3 sustituyentes donadores de electrones en las posiciones peri; y cuando los sustituyentes aceptores de electrones se encuentran en cada una de las posiciones peri, los sustituyentes donadores de electrones están en cada una de las posiciones 2,3,7 y 8.

10 Los cocatalizadores adecuados para uso en el procedimiento de esta invención se caracterizan por la fórmula dada anteriormente e incluyen, por ejemplo, los compuestos de tiantreno, así como los monosulfóxidos o disulfóxidos análogos de los mismos, donde hay uno o más sustituyentes aceptores de electrones y uno o más sustituyentes donadores de electrones en las posiciones designadas, así como las mezclas de estos compuestos. Cuando hay presente más de un sustituyente donador de electrones en el núcleo de tiantreno, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Los sustituyentes donadores de electrones adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo y alcoxi. Preferiblemente los sustituyentes donadores de electrones son grupos alquilo o alcoxi inferiores, de 1 a 15 12 átomos de carbono y todavía mejor metilo. 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 pueden encontrarse en el núcleo de tiantreno o de óxido de tiantreno son, por ejemplo, halo-, alcanoil-, nitro-, sulfonil-, ciano-, amino cuaternario-, trifluormetilo y similares, siendo los sustituyentes aceptores de electrones preferidos los grupos cloro-, flúor-, bromo-, acetil-, benzoil-

20

25

30

1 y trifluormetil- y todavía mejor cloro.

5 Los cocatalizadores que orientan a la posición para de esta invención difieren sustancialmente de los cocatalizadores de tiantreno de la técnica anterior en que hay presente en el núcleo de tiantreno por lo menos un sustituyente donador de electrones y además que hay presente un sustituyente donador de electrones o un sustituyente aceptor de electrones en una o más de las posiciones peri. Antes de esta invención, se consideraba que la presencia de un sustituyente donador de electrones en el núcleo de tiantreno sería perjudicial y lo más probablemente disminuiría o anularía el efecto catalítico orientador a la posición para. Se ha hallado que los metil- tiantrenos, como el 2,3,7,8-tetrametiltiantreno, son prácticamente ineficaces como cocatalizadores orientadores en para cuando se emplean con un catalizador ácido de Lewis en la cloración de tolueno, dando unas relaciones de isómero orto a para comprendidas entre 1,1 y 1,5 aproximadamente. Además, antes de esta invención, se consideraba que la presencia de un sustituyente distinto de hidrógeno en la posición peri del núcleo de tiantreno, es decir, en las posiciones 1, 4, 6 y 9, adyacentes a los átomos de azufre, inhibiría o reduciría el efecto orientador en para del compuesto de tiantreno. Por lo tanto, es sorprendente hallar, de acuerdo con esta invención, que la actividad catalítica orientadora en para de un compuesto de tiantreno puede ser realmente aumentada por la presencia de uno o más sustituyentes donadores de electrones, como los sustituyentes metilo, y la presencia de un sustituyente aceptor de electrones o de un sustituyente donador de electrones en una o más de las posiciones peri de compuestos de tiantreno adecuadamente seleccionados.

1            Los cocatalizadores preferidos de esta invención son  
los compuestos de tiantreno y mezclas de los mismos caracte-  
rizados por la fórmula indicada anteriormente donde n es 0  
y que contienen de 2 a 4 grupos metilo y 4 a 6 átomos de clo-  
5            ro en el núcleo de tiantreno en las posiciones indicadas.  
Los más preferidos son los dimetilhexaclorotiantrenos, los  
dimetilpentaclorotiantrenos y los dimetiltetraclorotiantre-  
nos así como sus mezclas.

10           Los compuestos de tiantreno empleados como cocatali-  
zadores de acuerdo con esta invención pueden prepararse por  
reacción de un compuesto bencénico apropiadamente sustituí-  
do con monocloruro de azufre, en presencia de cloruro de alu-  
minio. El compuesto de tiantreno sustituido resultante puede  
15           ser sustituido de nuevo, si se desea, por ejemplo por clo-  
ración. El benceno sustituido de partida puede seleccionarse  
sobre la base de los sustituyentes deseados en el tiantreno  
final. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar un exceso  
de orto-clorotolueno con monocloruro de azufre (como reacti-  
vo limitador) en presencia de cloruro de aluminio (típicamen-  
20           te en una relación molar de  $AlCl_3:S_2Cl_2$  de 0,8:1,0 aproxima-  
damente), a una temperatura de unos 50°C, para producir dime-  
tildiclorotiantrenos como mezcla de los isómeros 2,7-dimetil-  
3,8-dicloro- y 2,8-dimetil-3,7-dicloro-. Después el producto  
puede hacerse reaccionar, por ejemplo, con cloro in situ o  
25           un disolvente como nitrobenceno para producir derivados como  
el dimetiltetraclorotiantreno, dimetilpentaclorotiantreno y  
dimetilhexaclorotiantreno. De forma similar, pueden emplearse  
otros diversos compuestos bencénicos apropiadamente sustituí-  
dos como materiales de partida para preparar otros compuestos  
30           de tiantreno sustituidos, útiles como cocatalizadores en el

1 procedimiento de esta invención. En algunos casos, los compues-  
tos de tiantreno preparados son mezclas constituidas predomi-  
nantemente por compuestos de tiantreno o isómeros caracteri-  
zados por la fórmula mostrada anteriormente. Estas mezclas  
5 pueden separarse y los compuestos puros pueden emplearse como  
catalizadores de acuerdo con esta invención. Sin embargo, en  
los casos donde los compuestos de tiantreno se preparan en  
forma de mezclas, se ha encontrado conveniente y eficaz em-  
plear la mezcla como cocatalizador, sin necesidad de separar-  
10 la en sus componentes individuales.

En el procedimiento de esta invención puede emplearse  
una amplia variedad de catalizadores conocidos a base de áci-  
dos de Lewis. El término "catalizador ácido de Lewis" en el  
sentido utilizado aquí incluye, además de los ácidos de Le-  
15 wis, los compuestos o elementos que forman o funcionan como  
ácidos de Lewis en las condiciones de la reacción de clora-  
ción. Los catalizadores preferidos para este fin son los  
compuestos de antimonio, plomo, hierro, molibdeno y aluminio,  
incluidos por ejemplo los haluros, oxihaluros, óxidos, sulfu-  
20 ros, sulfatos, carbonilos y formas elementales de estos ele-  
mentos y mezclas de estos compuestos y todavía mejor los clo-  
ruros, oxiclорuros, óxidos y formas elementales de antimonio  
y hierro. Son catalizadores típicos de los que pueden emplear-  
se en el procedimiento de esta invención el cloruro de alumi-  
25 nio, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tri-  
óxido de antimonio, tetróxido de antimonio, pentóxido de anti-  
monio, trifluoruro de antimonio, oxiclорuro de antimonio, mo-  
libdeno-hexacarbonilo, sulfuro de plomo, cloruro férrico,  
cloruro ferroso, sulfato ferroso, óxido férrico, sulfuro fe-  
30 rroso, disulfuro de hierro, hierro-pentacarbonilo, hierro me-

1 tático y similares.

5 Las cantidades de catalizador y cocatalizador empleadas pueden variar considerablemente. Pueden conseguirse importantes beneficios en cuanto a la reducción de la relación de isómero orto a para en el producto, por ejemplo cuando el catalizador y el cocatalizador se encuentran en una cantidad total que oscila entre menos de alrededor del 0,01 % y alrededor del 5 % en peso o más, calculado sobre el peso de alquilbenceno y preferiblemente en una relación molar de catalizador a cocatalizador de 0,01:1 a 10:1 aproximadamente.

10 Sin embargo, basándose en consideraciones tanto de eficacia como económicas, se prefiere emplear el catalizador y el cocatalizador en una cantidad total de alrededor de 0,01 a 2,0 % en peso, sobre el peso de alquilbenceno y en una relación molar de catalizador a cocatalizador inferior a 4:1 aproximadamente y todavía mejor alrededor de 0,10:1 a 1:1.

15

20 A la presión atmosférica, la reacción de cloración de esta invención puede llevarse a cabo dentro de amplios límites de temperaturas, que oscilan por ejemplo entre temperaturas bajo cero, tal como  $-30^{\circ}\text{C}$  o menos, y hasta más de  $100^{\circ}\text{C}$ . El límite superior de temperatura está determinado naturalmente por el punto de ebullición de la mezcla de reacción y, de acuerdo con la limitación del punto de ebullición, puede llegar hasta  $150^{\circ}\text{C}$  o más. Sin embargo, no se consigue

25 ninguna ventaja práctica utilizando temperaturas más altas o temperaturas extremadamente bajas y se prefiere utilizar temperaturas comprendidas aproximadamente entre  $-20^{\circ}$  y  $110^{\circ}\text{C}$  y todavía mejor entre  $0^{\circ}$  y  $70^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. La temperatura óptima varía algo con el sistema catalítico particular

30 empleado.

1 Aunque se prefiere efectuar el proceso a las presiones atmosféricas, si se desea también pueden emplearse presiones inferiores o superiores a la atmosférica.

5 Los alquilbencenos que pueden ser clorados de acuerdo con esta invención incluyen los diversos alquilbencenos de cadena lineal y ramificada así como los alquilbencenos sustituidos. Los alquilbencenos preferidos son aquéllos donde el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono y el preferido de todos es tolueno. En la cloración de tolueno de acuerdo 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 alta de para-cloroalquilbenceno constituye un objetivo importante de esta invención, el producto monoclorado puede ser clorado todavía más, si se desea, para producir derivados clorados superiores.

15 El procedimiento de esta invención puede llevarse a cabo por cloración del alquilbenceno en solución o en ausencia de un 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 disolventes.

25 Los siguientes ejemplos específicos se incluyen 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 como limitación de la invención. En los ejemplos, salvo indicación en contrario,

30

1 todas las partes y porcentajes se dan en peso y todas las tem-  
peraturas en °C. Los análisis del producto se obtienen utili-  
zando técnicas cromatográficas de gases.

5 Los siguientes Ejemplos 1a, 1b y 1c ilustran los méto-  
dos de preparación de los compuestos de tiantremo útiles co-  
mo cocatalizadores de acuerdo con esta invención.

EJEMPLO 1a

10 En un baño de agua de hielo se introduce una mezcla  
de 635,2 partes de o-clorotolueno y 100 partes de tricloruro  
de aluminio y se agita mientras se añaden gota a gota 120  
partes de monocloruro de azufre. Una vez completada la adición,  
la mezcla de reacción se calienta en un baño de agua durante  
15 3 horas y después se enfría a la temperatura ambiente. Se fil-  
tra la mezcla de reacción y el sólido recogido se lava varias  
veces con orto-clorotolueno y se seca. El análisis del pro-  
ducto por técnicas cromatográficas de gases indica que tiene  
la siguiente composición: 4,4 % de dimetiltiantreno; 51,4 %  
de dimetilclorotiantreno y 44,2 % de dimetildiclorotiantreno.

20 Se agita una mezcla de 50 partes de este producto con  
470 partes de nitrometano disolvente y se mantiene a unos  
50°C mientras se hace pasar lentamente por la mezcla una co-  
rriente de cloro gaseoso (43 partes). Al final de la adición  
de cloro precipita un sólido amarillo que se recoge por fil-  
tración, se lava con acetona y etanol y se seca para dar 50  
25 partes de una mezcla de 8,93 % de dimetiltriclorotiantreno,  
5,03 % de dimetiltetraclorotiantreno, 64,61 % de dimetilpen-  
taclorotiantreno y 21,53 % de dimetilhexaclorotiantreno.

EJEMPLO 1b

30 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1a a excepción  
de que se emplea 2-nitropropano como disolvente en lugar de

1 nitrometano en la etapa de cloración y se utiliza cloro reac-  
tivo adicional (65 partes en total). El análisis cromatográ-  
fico de gases del producto indica una composición de 10,56 %  
5 de dimetilpentaclorotiantreno y 89,44 % de dimetilhexacloro-  
tiantreno.

EJEMPLO 1c

De forma similar a la del Ejemplo 1a, a excepción de  
que se sustituye el orto-clorotolueno por para-clorotolueno,  
se obtiene un producto que es una mezcla de 1,6-dimetil-2,3,  
10 4,7,8,9-hexaclorotiantreno y 1,9-dimetil-2,3,4,6,7,8-hexaclo-  
rotiantreno.

EJEMPLO 2

Una mezcla de 170 partes de tolueno, 0,34 partes de  
pentacloruro de antimonio y 1,0 partes de la mezcla de dime-  
15 tilclorotiantrenos preparada en el Ejemplo 1a, se enfría a  
0°C y se agita mientras se hace pasar lentamente por la mez-  
cla una corriente de cloro (64 partes). La mezcla de reac-  
ción se apaga con agua, se extrae con éter, se lava con so-  
lución acuosa de bicarbonato sódico y se seca sobre sulfato  
20 magnésico anhidro. El análisis del producto de reacción da  
44,22 % de tolueno, 22,38 % de orto-clorotolueno, 33,33 % de  
para-clorotolueno y nada de cloruro de bencilo; con una rela-  
ción de isómeros orto a para de 0,67.

EJEMPLO 3

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción  
de que la cantidad de sustancias reaccionantes se modifica  
para formar una mezcla de reacción de 170 partes de tolueno,  
0,17 partes de pentacloruro de antimonio, 0,5 partes de la  
mezcla de dimetilclorotiantrenos preparada en el Ejemplo 1a  
30 y 57 partes de cloro. El análisis del producto de reacción

1 indica que el producto tiene la siguiente composición:  
49,18 % de tolueno, 20,34 % de orto-clorotolueno, 30,38 %  
de para-clorotolueno, 0,09 % de diclorotolueno y 0,01 % de  
5 cloruro de bencilo. La relación de orto-clorotolueno a para-  
clorotolueno es 0,67.

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción  
de que la cantidad de cocatalizador se modifica para consti-  
tuir 0,2 partes de la mezcla de dimetilclorotiantreno y se  
10 sustituyen las 0,34 partes de pentacloruro de antimonio por  
0,01 partes de Fe. El análisis del producto de reacción indi-  
ca que tiene la siguiente composición: 47,13 % de tolueno,  
22,29 % de orto-clorotolueno, 30,46 % de para-clorotolueno,  
0,10 % de diclorotolueno y 0,01 % de cloruro de bencilo. La  
15 relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno es 0,73.

EJEMPLO 5

Con fines comparativos, se repite el procedimiento del  
Ejemplo 4 a excepción de que en lugar de la mezcla de dimetil-  
clorotiantreno empleada como catalizador en dicho ejemplo  
20 se utiliza 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. El análisis del pro-  
ducto de reacción indica que la composición es 48,57 % de  
tolueno, 22,71 % de orto-clorotolueno, 28,52 % de para-clo-  
rotolueno, 0,18 % de diclorotolueno y 0,02 % de cloruro de  
bencilo. La relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno  
25 es 0,80.

Comparando el Ejemplo 5 anterior con el Ejemplo 4, se  
observa que, bajo las mismas condiciones, el cocatalizador de  
esta invención proporciona una mejora importante en el efecto  
orientador en para sobre el del catalizador de la técnica ante-  
30 rior, tetraclorotiantreno.

1

EJEMPLO 6

5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 a excepción de que la temperatura de reacción se mantiene a 30°C. El análisis del producto indica la siguiente composición: 51,11 % de tolueno, 22,12 % de orto-clorotolueno, 26,63 % de para-clorotolueno, 0,12 % de diclorotolueno y 0,02 % de cloruro de bencilo. La relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno es 0,83.

10

EJEMPLO 7

15

Con fines comparativos, se repite el procedimiento del Ejemplo 6 a excepción de que en lugar de la mezcla de dimetilclorotiantrenos se utiliza como cocatalizador el 2,3,7,8-tetraclorotiantreno. El análisis del producto indica la siguiente composición: 64,63 % de tolueno, 16,33 % de orto-clorotolueno, 18,98 % de para-clorotolueno, 0,05 % de diclorotolueno, 0,01 % de cloruro de bencilo y una relación de orto-clorotolueno a para-clorotolueno de 0,86.

20

EJEMPLO 8

25

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que en lugar de la mezcla de dimetilclorotiantrenos se utiliza una cantidad igual de un cocatalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1c. La composición del producto de reacción es: 37,57 % de tolueno, 27,61 % de orto-clorotolueno, 37,43 % de para-clorotolueno, 0,01 % de cloruro de bencilo y 0,08 % de diclorotolueno. Se obtiene una relación de isómeros orto a para de 0,79.

30

EJEMPLO 9a

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que en lugar del cocatalizador allí empleado se utilizan 0,91 partes del cocatalizador 1,4,6,9-tetracloro-2,3,7,8-tetra

1 metiltiantreno. El análisis del producto de reacción indica  
una composición de 55,95 % de tolueno, 19,38 % de orto-clo-  
rotolueno, 23,58 % de para-clorotolueno, 0,88 % de cloruro  
5 de bencilo y 0,21 % de diclorotolueno. La relación de isó-  
meros orto a para obtenida es 0,82.

EJEMPLO 9b

Se repite el procedimiento del Ejemplo 9a a excepción  
de que la temperatura de reacción se mantiene a 30°C. El  
análisis del producto resultante indica una composición de  
10 39,79 % de tolueno, 26,40 % de orto-clorotolueno, 33,74 % de  
para-clorotolueno, 0,07 % de diclorotolueno, cloruro de ben-  
cilo no detectable y una relación de isómeros orto a para de  
0,78.

EJEMPLO 9c

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 9a a excepción  
de que la temperatura de reacción se mantiene a 50°C. El aná-  
lisis del producto resultante indica una composición de 40,95%  
de tolueno, 26,66 % de orto-clorotolueno, 32,29 % de para-clo-  
rotolueno, cloruro de bencilo no detectable y una relación  
20 de isómeros orto a para de 0,83.

EJEMPLO 10a

Con fines comparativos, se repite el procedimiento  
del Ejemplo 9b con la excepción de que en lugar del cocataliza-  
dor allí empleado se utilizan 0,60 partes de 2,3,7,8-tetrame-  
25 tiltiantreno. El análisis del producto de reacción indica una  
composición de 63,48 % de tolueno, 20,55 % de orto-clorotolue-  
no, 14,41 % de para-clorotolueno, 0,12 % de diclorotolueno y  
1,44 % de cloruro de bencilo. La relación de isómeros orto a  
para obtenida es 1,43.

30

1

EJEMPLO 10b

5

Con fines comparativos, se repite el procedimiento del Ejemplo 10a a excepción de que la temperatura de reacción se mantiene a 50°C. El análisis del producto de reacción indica una composición de 39,52 % de tolueno, 31,25 % de orto-clorotolueno, 27,60 % de para-clorotolueno, 0,19 % de diclorotolueno y 1,44 % de cloruro de bencilo. La relación de isómeros orto a para obtenida es 1,13.

10

Comparando los Ejemplos 10a y 10b con los Ejemplos 9a y 9b, respectivamente, se observa que aunque el tetrametilantreno (Ejemplos 10a y 10b) presenta un débil efecto orientador en para, en la cloración de tolueno se consigue una mejora sustancial cuando se utiliza un compuesto de tetrametilantreno con sustituyentes aceptores de electrones en las posiciones peri.

15

EJEMPLO 11

20

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 a excepción de que la temperatura de reacción se mantiene a 60°C. El análisis del producto de reacción indica una composición de 62,1 % de tolueno, 18,24 % de orto-clorotolueno, 20,51 % de para-clorotolueno, 0,106 % de diclorotolueno y cloruro de bencilo no detectable. La relación de isómeros orto a para obtenida es 0,89.

25

EJEMPLO 12

30

Se repite el procedimiento del Ejemplo 11 a excepción de que se duplica la cantidad de catalizador Fe. (0,025 partes). El análisis del producto de reacción indica una composición de 52,4 % de tolueno, 22,08 % de orto-clorotolueno, 26,4 % de para-clorotolueno, 0,071 % de diclorotolueno y cloruro de bencilo no detectable. La relación de isómeros orto a

1 para obtenida es 0,83.

EJEMPLO 13

5 Con fines comparativos se repite el procedimiento del Ejemplo 9a, a excepción de que se utiliza 1,4,6,9-tetrametil-2,3,7,8-tetraclorotiantreno en lugar del cocatalizador allí empleado. El análisis del producto de reacción indica una composición de 63,18 % de tolueno, 19,27 % de orto-clorotolueno, 17,19 % de para-clorotolueno, 0,17 % de diclorotolueno y 0,19 % de cloruro de bencilo. La relación de isómeros orto a para obtenida es 1,12.

10

15 En el Ejemplo 13 se observa que cuando hay presente un sustituyente donador de electrones en cada una de las posiciones peri del núcleo de tiantreno, el efecto orientador en para en la cloración del tolueno es considerablemente debilitado.

EJEMPLO 14

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 a excepción de que se emplea la mezcla de dimetilpentaclorotiantreno y dimetilhexaclorotiantreno preparada de acuerdo con el Ejemplo 1b en lugar del cocatalizador empleado en el Ejemplo 2. El análisis del producto de reacción indica una composición de 54,36 % de tolueno, 19,53 % de orto-clorotolueno, 28,04 % de para-clorotolueno, 0,04 % de diclorotolueno y 0,03 % de cloruro de bencilo. La relación de isómeros orto a para obtenida es 0,70.

25

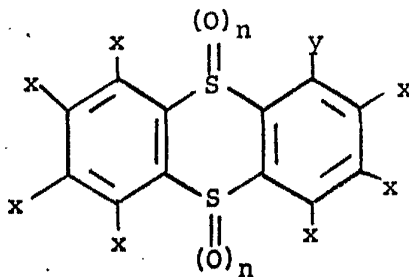
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30

1. Un procedimiento para la producción de alquilbencenos clorados en el núcleo que consiste en hacer reaccionar,

1 en fase líquida, un alquilbenceno con cloro, en presencia  
de un catalizador ácido de Lewis y de un cocatalizador cons-  
tituido por un compuesto de tiantreno o una mezcla de compues-  
5 tos de tiantreno, caracterizados por la fórmula:



10 donde n es 0 o 1, y es un sustituyente aceptor de electrones  
o un sustituyente donador de electrones y cada símbolo x es  
hidrógeno, un sustituyente aceptor de electrones o un susti-  
tuyente donador de electrones; el número total de sustituyen-  
tes aceptores de electrones presente en las posiciones x e y  
15 es como mínimo 1 y como máximo 7; el número total de sustituy-  
entes donadores de electrones es como mínimo 1 y como máxi-  
mo 4; no hay más de 3 sustituyentes donadores de electrones  
en las posiciones peri y con la condición de que cuando los  
sustituyentes aceptores de electrones se encuentran en cada  
20 una de las posiciones peri, los sustituyentes donadores de  
electrones están en cada una de las posiciones 2, 3, 7 y 8.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el sustituyente formador de electrones es un grupo alquilo o  
alcoxi.

25 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde  
el sustituyente aceptor de electrones está seleccionado entre  
el grupo formado por flúor-, cloro-, bromo-, acetil-, benzoil-  
y trifluormetil-.

30 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde  
el alquilbenceno es tolueno.

- 1           5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde el catalizador ácido de Lewis es un haluro, oxihaluro, óxido, sulfuro, sulfato, carbonilo o forma elemental de antimonio, plomo, hierro, molibdeno o aluminio.
- 5           6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el cocatalizador es un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula antes dada, donde n es 0.
- 10          7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el sustituyente donador de electrones es metilo.
8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el sustituyente aceptor de electrones es cloro.
- 15          9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el cocatalizador es un compuesto de tiantreno o una mezcla de compuestos de tiantreno caracterizados por la fórmula antes dada, donde hay de 2 a 4 grupos metilo y de 4 a 6 grupos cloro en el núcleo de tiantreno.
- 20          10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el cocatalizador es dimetilhexaclorotiantreno.
11. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el cocatalizador es dimetilpentaclorotiantreno.
12. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el cocatalizador es dimetiltetraclorotiantreno.
- 25          13. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el cocatalizador es una mezcla de dimetilhexaclorotiantreno, dimetilpentaclorotiantreno y dimetiltetraclorotiantreno.
14. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el cocatalizador es tetrametiltetraclorotiantreno.
- 30          15. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el catalizador ácido de Lewis es Fe.

1           16. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el catalizador ácido de Lewis es un haluro de antimonio.

5           17. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde el catalizador ácido de Lewis en pentacloruro de antimonio.

18. Un procedimiento según la Reivindicación 17, donde la temperatura de reacción es de  $-20^{\circ}$  a  $110^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

10           19. Un procedimiento según la Reivindicación 18, donde el sistema catalítico constituye alrededor del 0,01 al 5,0 % en peso, calculado sobre la cantidad de tolueno y la relación molar de catalizador a cocatalizador es de 0,01:1 a 10:1 aproximadamente.

15           20. Un procedimiento según la Reivindicación 19, donde el sistema catalítico constituye alrededor de 0,01 a 2,0 % en peso, calculado sobre la cantidad de tolueno y la relación molar de catalizador a cocatalizador es de 0,1:1 a 1:1 aproximadamente.

20           21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ALQUILBENCENOS NUCLEARES CLORADOS.

25           Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 Enero 1.978

BERNARDO UNGRIA

P. P.



30