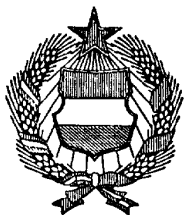


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

B

(11) 188 216

A bejelentés napja: (22) 82. 10. 21.

(21) 3369/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)
DE: 81. 10. 21. (P 31 41 659.4)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 04. 30.

Megjelent: (45) 1988. 05. 31.

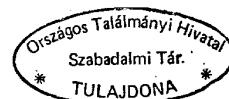
Nemzetközi
osztályjelzet:(51) NSZO₄

C 07 C 25/13

25/02

43/225

69/76



Feltaláló(k): (72)

DIEHL Herbert, vegyész, HABETZ Hubert, vegyésztechnikus, Leverkusen, PELSTER Heinrich, vegyész, Odenthal, DE

Szabadalmaz: (73)

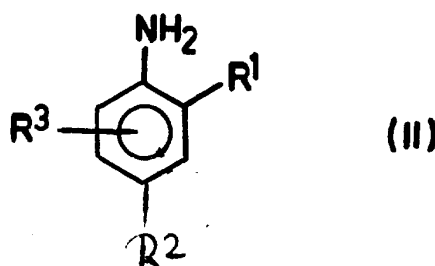
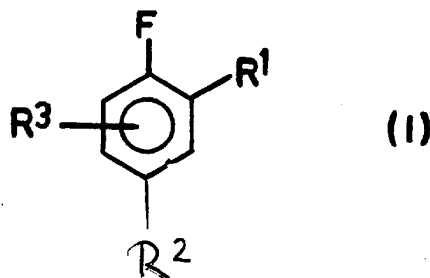
BAYER AG., Leverkusen, DE

(54) ELJÁRÁS O-HELYZETBEN SZUBSZTITUÁLT FLUOR-BENZOL-VEGYÜLETEK
ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű orto-helyzetben szubsztituált fluor-benzol-vegyületek – ahol R_1 jelentése halogénatom, trifluor-metil, trifluor-metoxi-, (1–4 szénatomos alkoxi)-karbonilcsoport, R^2 és R^3 azonos vagy különböző jelentésű és jelenthetnek hidrogén- vagy halogénatomot, 1–4 szénatomos alkilcsoportot – előállítására.

A találmányra jellemző, hogy 1 mól (II) általános képletű orto-helyzetben szubsztituált anilint – ahol R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti 1–2 mól 1–8 szénatomos alkil-nitrilrel reagáltatnak 1–8 szénatomos alkoholok vagy 4–8 szénatomos éterek és adott esetben inert szerves oldószer, és bór-trifluorid vagy bórsavészter és hidrogén-fluorid jelenlétében, $-10 - +10$ °C közötti hőmérsékleten, majd a keletkezett diazónium-tetrafluorborátot izolálják, szárítják és inert hőhordozó közeg jelenlétében $100-200$ °C-on elbontják.



A találmány tárgya eljárás o-helyzetben szubsztituált fluor-benzol vegyületek előállítására a megfelelő anilinekból.

Ismeretes, hogy aromás fluorvegyületek gyűrűhöz kötődő fluoratommal, a megfelelő aminokból vagy vízmentes folsavban diazotálással és a diazónium-fluorid-oldat ezt követő melegítésével vagy a nehezen oldható diazónium-tetrafluorborátok kicsapásával vagy ezek termikus bontásával állíthatók elő, (lásd Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, V/3 kötet, 213. oldal (1962)).

Míg a vízmentes folsavban végzett diazotálás az egyszerű felépítésű aromás aminoknál jó eredményeket ad, addig csak mérsékelt kitermelést érünk el olyan aminoknál, amelyek az aminocsoporthoz képest orto-helyzetben olyan szubsztituenszt hordoznak, amelyek halogén- vagy oxigénatomot tartalmaznak. Így például a 3 950 44 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint 2-bróm-fluor-benzolt csak 66%-os termeléssel és 2-klór-fluor-benzolt csak 28%-os kitermeléssel állítanak elő, ha a 2-bróm-anilint, illetve a 2-klór-anilint vízmentes folsavban diazotálnak és a diazónium-fluoridot ezután termikusan elbontják.

Ezzel szemben az aromás fluorvegyületek előállítása diazónium-tetrafluorborátokon keresztül lényegesen szélesebb körben alkalmazható. Hátránya azonban, hogy sok diazónium-tetrafluorborát esetében a bomlási reakció csak viszonylag kis mennyiségekkel hajtható végre. Ez okból ez az eljárás a vízmentes folsavban végzett diazotálással szemben csak kevéssé vált be a gyakorlatban, (lásd Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, V/3 kötet, 216. oldal [1962]). Ezen kívül ez az előállítási mód, amelynél a diazónium-tetrafluorborátokat túlnyomórészt vizes közegben alkáli-nitrittel, alkil-nitrittel vagy nitrozil-kloriddal, mint diazotálószerrel és tetrafluorbórsavval vagy alkáli-tetrafluorboráttal, mint tetrafluorborát-ion-forrással állítanak elő, még azzal a hátránnyal is jár, hogy a reakcióközeg korrozív természeténél fogva (vizes tetrafluorbórsav) csak speciális, költséges anyagokból készült készülékek használhatók. Az aromás diazónium-tetrafluorborátok előállítása nem vizes rendszerben a megfelelő aminok terc-butil-nitrittel és BF_3 -éteráttal történő reagáltatásával jó kitermeléssel megy végbe a J. Org. Chem. 44, (9) 1572 (1979) szerint, ha vízmentes szerves oldószerben, pl. tetrahidrofuranban, dimetoxi-etánban vagy dietil-éterben előnyösen diklór-metánban dolgoznak.

Mivel ennél a módszernél igen nagy felesleget használnak a BF_3 -éteráttól, ez a módszer gazdasági okoknál fogva nem alkalmas az aromás diazónium-tetrafluorborátok előállítására nagyüzemi mértékben. Ezenkívül eszerint a módszerrel nem kielégítő termeléssel állítható elő pl. a 3-bróm-4-fluor-toluol, mert a megfelelő diazónium-tetrafluorborát a kiindulási anyaggal, azaz a 2-bróm-4-metil-anilinium-tetrafluorboráttal szennyezett (lásd 1a) példa összehasonlító példa).

A találmány szerint úgy állítjuk elő az o-helyzetben szubsztituált (I) általános képletű fluor-benzol vegyületeket – ahol a képletben

R^1 jelentése halogénatom, trifluor-metil-, trifluor-metoxi-, karboxil- vagy 1–4 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport,

R^2 és R^3 azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom, halogénatom, 1–4 szénatomos alkil-csoport,

hogy (II) általános képletű orto-helyzetben szubsztituált anilint – ahol R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti – alkil-nitrittel alkohol vagy éter jelenlétében, adott esetben inert szerves hígítószer hozzáadásával és bór-trifluorid vagy bórsavészter és hidrogén-fluorid jelenlétében -10 – $+10$ °C-on reagáltatunk és a keletkezett diazónium-tetrafluorborátot izoláljuk és adott esetben szárítjuk majd az alább részletezett inert hőhordozó közeg jelenlétében magas hőmérsékleten elbontjuk. Halogénként megemlíthető a fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom, előnyösen fluor-, klór- és brómatom, különösen előnyösen a brómatom. Alkilcsoportként előnyösen az 1–4 szénatomos csoportokat említhetjük, például metil-, etil-, n-propil-, izo-propil-, n-butil-, izo-butil-, terc-butil-csoport, előnyösen a metil-, etil-, n-propil- és n-butil-csoport, alkoxi-karbonil-csoportként megemlíthetjük, előnyösen 1–4 szénatomos metoxi-karbonil-, etoxi-karbonil-, propoxi-karbonil-, butoxi-karbonil-, előnyösen a metoxi-karbonil-, etoxi-karbonil- és propoxi-karbonil-csoportot.

A találmány szerinti eljárásban ortoszubsztituált anilinként a következő (II) általános képletű vegyületeket alkalmazhatjuk:

2-bróm-anilin, 2-metoxi-anilin, 2-(etoxi-karbonil)-anilin, 2-(trifluor-metil)-4-bróm-anilin, 2-klór-anilin, 2-bróm-4-metil-anilin, 2,4-diklór-5-amino-toluol- és 2-bróm-4,6-dimetil-anilin.

Különösen előnyösen használjuk a következő vegyületeket:

2-bróm-4-metil-anilin, 2-bróm-4,6-dimetil-anilin és 2-klór-anilin.

Alkil-nitrítként használhatunk 1–8, előnyösen 1–5 szénatomos alkil-nitríteket, például metil-nitrítet, etil-nitrítet, izopropil-nitrítet, izobutil-nitrítet, izoamil-nitrítet, izohexil-nitrítet és izoheptil-nitrítet, előnyösen metil-nitrítet, izopropil-nitrítet és izobutil-nitrítet.

Az alkalmazott alkil-nitrít mennyisége nem döntő, általában 1–2 mól, előnyösen 1,05–1,15 mól alkil-nitrítet használunk 1 mól aromás aminovegyületre számítva.

Alkoholként 1–8, előnyösen 1–5 szénatomos alkohokok alkalmazhatók például metanol-, etanol-, n-propanol-, izo-propanol-, n-butanol-, izo-butanol-, terc-butanol-, n-pentol-, izo-pentol-, n-hexanol és n-heptanol, előnyösen metanol-, etanol-, izopropanol és izobutanol.

Éterként alkalmasak a 4–8 szénatomos éterek, pl. tetrahidrofuran, dimetoxi-etán, dietoxi-etán, előnyösen a tetrahidrofuran és dimetoxi-etán.

Alkoholokat és az étereket egyenként vagy egymással elegyítve is használhatjuk és az alkoholok és az éterek egymáshoz viszonyított aránya tetszőleges lehet.

Az alkalmazott alkoholok vagy éterek mennyisége széles határokon belül változhat. Rendszerint 200–1000 g, előnyösen 250–500 g mennyiségben

használatosak 100 g anilin-származéokra vonatkoztatva.

A találmány szerinti eljárást adott esetben inert szerves hígítószer, pl. diklór-metán, klór-benzol és/vagy toluol, előnyösen diklór-metán jelenlétében végezhetjük. Általában 100–1000 g inert szerves oldószert adagolunk az alkoholhoz vagy éterhez 100 g anilin-származékra számítva.

A bór-trifluorid és a fluor-hidrogén mennyisége a találmány szerinti eljárásban széles határok között változhat. Rendszerint 1–2, előnyösen 1,05–1,50 mól bór-trifluoridot és fluor-hidrogént használunk 1 mól aromás aminra. Célszerűen moláris feleslegben használjuk a bór-trifluoridot és a hidrogén-fluoridot az alkalmazott aromás aminra számítva.

A bór-trifluorid és a hidrogén-fluorid egymáshoz viszonyított molaránya is széles határokon belül változhat. Előnyös azonban, ha hidrogén-fluoridot a bór-trifluoridot borsavészterekkel helyettesíthetjük, ilyenek lehetnek pl. a trimetil-, trietil-, triizo-propil-, vagy tributil-borát, előnyösen triizo-propil-borát vagy triizobutil-borát. A borsavésztert és a hidrogén-fluoridot a megfelelő molarányban kell használni és olyan mennyiségben, mint ahogy a találmány szerinti eljárásban a bór-trifluoridot és a hidrogén-fluoridot használjuk.

A találmány szerinti eljárás egy másik változata szerint a bór-trifluorid és hidrogén-fluorid reakciójánál a bór-trifluoridot borsavészterekkel helyettesíthetjük, ilyenek lehetnek pl. a trimetil-, trietil-, triizo-propil-, vagy tributil-borát, előnyösen triizo-propil-borát vagy triizobutil-borát. A borsavésztert és a hidrogén-fluoridot a megfelelő molarányban kell használni és olyan mennyiségben, mint ahogy a találmány szerinti eljárásban a bór-trifluoridot és a hidrogén-fluoridot használjuk.

A találmány szerinti diazotálást -10 – $+20$ °C, előnyösen $+5$ °C-on végezzük.

A találmány szerinti reakciónál keletkező diazónium-tetrafluorborátot ismert módon izoláljuk, pl. szűréssel, centrifugálással és adott esetben szárítás után hőhordozó jelenlétében termikusan elbontjuk. Hőhordozó közegként pl. halogénezett aromás vegyületeket, pl. klór-benzolt, diklór-benzolt és/vagy 1-klór-naftalint, pl. paraffinolajat és/vagy alkilezett aromás vegyületeket, pl. xilolt és triizopropil-benzolt használunk.

Hőhordozó közegként előnyösen paraffinolajat és triizopropil-benzolt alkalmazunk.

A diazónium-tetrafluorborátok termikus bontását célszerűen olyan hőmérsékleten végezzük, amely legfeljebb 50 °C-kal a diazónium-tetrafluorborát bomlási hőmérséklete fölött van. Általában a bontást 100 – 200 , előnyösen 100 – 150 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A bontásnál felszabaduló bór-trifluoridot egy előnyös eljárási mód szerint a fent említett alkoholok egyikében vagy több alkoholban vagy éterben abszorbeáljuk és így módon a reakcióba visszavezetjük.

A találmány szerinti eljárást úgy hajthatjuk végre, hogy a bór-trifluoridot vagy borsavésztert és hidrogén-fluoridot tartalmazó alkoholhoz vagy éterhez először az aromás amint, majd ezután az alkil-nitritet, vagy fordítva először az alkil-nitritet és ezután az aromás amint adjuk. Lehetséges továbbá az is, hogy az alkoholt vagy étert a bór-trifluoriddal vagy borsavészterrel és az aromás

aminnal együtt adagoljuk és végül adjuk a hidrogén-fluoridot és az alkil-nitritet a reakcióelegyhez.

Különösen előnyösnek mutatkozott azonban, ha az aromás amint és az alkil-nitritet egyidejűleg adagoljuk a bór-trifluoridot és hidrogén-fluoridot vagy borsavésztert és hidrogén-fluoridot tartalmazó alkoholhoz vagy észterhez. A reakcióelegyet -10 – 0 °C körüli hőmérsékletre lehűtjük és a reakció befejezése után az oldószerből kiváló diazónium-tetrafluorborátot leszűrjük. A diazónium-tetrafluorborátot pl. izobutanol/metanol-elegyével vagy inert oldószerrel mossuk és adott esetben vákuumban szárítjuk és ezután a diazónium-tetrafluorborátot pl. paraffin olaj beadagolása után, melyet mintegy 50 °C-al a diazónium-tetrafluorborát bomlási hőmérséklete fölé melegítünk, elbontjuk. A diazónium-tetrafluorborát elbontása után az aromás fluorvegyületet vákuumban ledesztilláljuk, a desztillátumot bázikusan reagáló vegyülettel, pl. kalcium-oxiddal keverjük, a bázikus vegyületet leszűrjük és az aromás fluorvegyületet ismételt desztillálva izoláljuk.

A diazónium-tetrafluorborát elbontásánál felszabaduló bór-trifluoridot célszerűen a reakciónál alkalmazott alkoholban vagy éterben abszorbeáljuk és a reakcióba visszavezetjük. A találmány szerinti eljárás szerint az orto-helyzetben szubsztituált fluor-benzol vegyületeket jó kitermeléssel az elméleti kitermelés 90% -áig és nagyfokú tisztaságban 95% -ban vagy afölött állítjuk elő. Ez különösen azért meglepő, mert eddig műszakilag csaknem kielégítő mértékben volt lehetséges az aminocsoportot diazónium-vegyületen keresztül fluorra lecserélni, ha az orto-helyzetben az aminocsoporthoz képest olyan szubsztituens volt, amely halogén vagy oxigénatomot tartalmazott (lásd Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie V/3 kötet, 214., 216. oldal [1962]).

A találmány szerinti eljárással előállított orto-szubsztituált fluor-benzol vegyületek hatóanyagok előállítására szolgáló értékes kiindulási anyagok. Így pl. a 3-bróm-4-fluor-toluol a 4-fluor-3-fenoxi-toluol előállításának egyik kiinduló lépése (2 837 525, 2 932 093 számú NSZK közrebocsátási irat), mely alapanyagként szolgál inszekticidek előállításához (2 837 524, 2 844 816 számú NSZK-beli közrebocsátási iratok és 9708 számú európai szabadalmi leírás).

A találmány szerinti eljárás további részleteit az alábbi példákkal szemléltetjük.

1. példa

(A J. Org. Chem. 44, (9), 1572 (1979)) szerint elvégzett összehasonlító példa)

a) diklór-metán

$105,4$ g bór-trifluorid-éteráthoz -15 °C-on hozzácszepegtetjük 92 g 2-bróm-4-metil-anilin 500 ml diklór-metánnal készített oldatát. Az elegyet 30 percig ezen a hőmérsékleten keverjük és a hőmérsékletet $+5$ °C-ra hagyjuk melegedni. Ezután 81 g terc-butil-nitrit 250 ml diklór-metánnal készített oldatát cszepegtetjük $+5$ °C-on hozzá, egy óra leforgása alatt. Az elegyet 15 percig $+5$ °C-on keverjük.

majd a kivált söt leszívatjuk. A szilárd anyagot kb. 200 ml diklór-metánnal mossuk, szobahőmérsékleten vákuumban szárítjuk. 127 g kristályos szilárd anyagot kapunk, amely 90–95% 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot tartalmaz, az elméleti 81–85%-át (maradék: 2-bróm-4-metil-anilínium-tetrafluorborát).

A 6. példa szerinti elbontás, a gyantaszerű melléktermék mellett, 53 g 3-bróm-4-fluor-toluolt ad. (Termelés a két lépésben 56,6%)

b) Tetrahydrofurán

51 g bór-trifluorid 200 ml tetrahydrofuránnal készített oldatához – 15 °C-on 93 g 2-bróm-4-metil-anilint csepegtetünk. Az elegyet 30 percig keverjük, majd 0–5 °C-on 62 g terc-butil-nitritet csepegtetünk hozzá. Egy órát keverjük 0 °C-on és a maradékot leszűrjük. A szűrési kalácsot kb. 10 ml hideg tetrahydrofuránnal mossuk, majd vákuumban szobahőmérsékleten szárítjuk. 112 g 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot kapunk 78,6%-os termeléssel.

A 6. példa szerinti elbontás után 63 g 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk (85%).

A kitermelés mindkét lépésben 66,8%.

2. példa

71 g bór-trifluorid és 20,4 g hidrogén-fluorid 315 g izopropanollal készített oldatához 0–5 °C-on 186 g 2-bróm-4-metil-anilint csepegtetünk és egyidejűleg 67 g metil-nitritet vezetünk hozzá. Az elegyet még egy óra hosszat keverjük 0 °C-on és a kivált diazóniumsót leszűrjük. A szilárd anyagot 120 g izopropanollal együtt mossuk, majd szobahőmérsékleten vákuumban szárítjuk. Ily módon 275 g (96,5%) 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot kapunk.

A 6. példa szerinti elbontás során 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk 92,4%-os termeléssel.

3. példa

30 g hidrogén-fluorid 150 g izopropanollal készített oldatához 0 °C-on hűtés közben először 75 g bórsav-tri-propil-észtert, majd 67,5 g 2-bróm-4-metil-anilint csepegtetünk. Az elegyet 0 °C-on 30 percig keverjük, majd – 5 és 0 °C közötti hőmérsékleten 15 perc alatt 36 g izopropil-nitritet csepegtetünk hozzá. További 15 percig keverjük, leszívatjuk és a maradékot kevés hideg izopropanollal mossuk. Vákuumban történő szárítás után szobahőmérsékleten 98,5 g 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot kapunk. Termelés 96%.

A 6. példa szerinti bontás során 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk 92,4%-os termeléssel.

4. példa

37 g bór-trifluorid és 10,3 g hidrogén-fluorid 160 g dimetoxi-etánnal készített oldatához – 5 és 0 °C közötti hőmérsékleten egyidejűleg két csepegtető

tölcséren keresztül 84 g 2-bróm-4-metil-anilint és 54,5 g izo-butil-nitritet adunk egy óra leforgása alatt. 15 percig keverjük 0 °C-on, majd leszívatjuk. A kristályos diazóniumsót 50 ml hideg dimetoxi-etánnal mossuk, majd szobahőmérsékleten vákuumban szárítjuk. Termelés 122,5 g (86%).

A 6. példa szerinti elbontás során 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk 92,4%-os termeléssel.

5. példa

71 g bór-trifluorid és 20,4 g hidrogén-fluorid 400 g izobutanollal készített oldatához 0–5 °C-on egyidejűleg két csepegtetőtölcsérrel 186 g 2-bróm-4-metil-anilint és 122 g izo-butil-nitritet (izobutanolban 93,5%-os) adagolunk kb. 3 óra leforgása alatt. Az elegyet egy óra hosszat 0 °C-on még keverjük, leszűrjük és a szilárd anyagot 150 g izobutanollal mossuk. Vákuumban történő szárítás után, szobahőmérsékleten 280 g 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot kapunk. Termelés 98,2%.

A 6. példa szerinti elbontással 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk 92,4%-os termeléssel.

6. példa

5 óra leforgása alatt 143 g 2. példa szerint előállított 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot 120–125 °C-on 80 g paraffinolajra adagolunk. Az eltávozó bór-trifluoridot és nitrogéngázt egy mosón keresztül engedjük, melyet 0 °C-on 100 g izobutanollal üzemeltetünk. A reakcióelegyet az adagolás befejezése után még kb. 1 órát keverjük 125–130 °C-on.

Illékony komponenseket ezután vákuumban ledesztilláljuk. A desztillátumot 1 g kalcium-oxiddal elegyítjük és leszűrjük, így módon 88,2 g 99%-os tisztaságú 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk. Termelés 92,4%.

A távozó gázokat tartalmazó mosó edény tartalmát 130 g 25,2%-os (bór-trifluorid izobutanolos elegye) a 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborát előállításához szükséges koncentráció beállítása után az 5. példa szerint alkalmazzuk. A visszavezetés következtében a termelés 96,5%-os.

7. példa

10 óra alatt 855 g 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot 125–130 °C-on, 85 g 1,3,5-triizopropil-benzolra öntjük. Az adagolás befejezése után még egy órát 125–130 °C-on tartjuk az elegyet, amíg a gázfejlődés be nem fejeződik. Ezt követően az illékony komponenseket vákuumban ledesztilláljuk. A desztillátumot kalcium-oxiddal semlegesítjük, és rektifikálással tisztítjuk. 474,5 g 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk, amely 98,8%-os; termelés 82,7%.

A desztillációs maradékot (88,4 g) 1,3,5-triizopropil-benzolt visszavezethetjük.

A bomlásnál keletkező bór-trifluoridot alkoholban abszorbeáljuk és így visszavezethetjük a folyamatba. Termelés több mint 90%.

8. példa

3 óra alatt 145 g 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot 125–130 °C-on 100 g 1-klór-naftalinra öntünk.

Az adagolás befejezése után még egy óra hosszat 125–130 °C-on keverjük az elegyet, majd csökkentett nyomáson a keletkezett 3-bróm-4-fluor-toluolt ledesztilláljuk. Kalcium-oxiddal végzett semlegesítéssel 72,5 g 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk (76,4%).

A keletkezett bór-trifluoridot izopropanolban abszorbeáljuk (90%-os termeléssel) és így a kiindulási anyag újra felhasználható, (lásd 2. példa). A maradékot (1-klór-naftalint és gyantaszerű melléktermékét) kalcium-oxiddal történő semlegesítés és desztillálás után visszavezethetjük.

9. példa

Az 5. példa szerint a következő diazónium-fluorborátokat állítjuk elő:

benzol-diazónium-tetrafluorborát-származék	Termelés (%)
2-bróm-	97,4
2-klór-	96,7
2-bróm-4,6-dimetil-	99,0
2-metoxi-	92,3
2-(etoxi-karbonil)-	97,7
2-(trifluor-metoxi)-	97,1
2-(trifluor-metil)-4-bróm	93,5

10. példa

A 6. példa szerint a következő fluor-benzol-származékokat állítjuk elő:

fluor-benzol-származék	Termelés (%)
2-bróm-	84,1
2-klór-	81,2
2-bróm-4,6-dimetil-	80,5
2-metoxi-	58,7
2-(etoxi-karbonil)-	65,7
2-(trifluor-metil)-4-bróm	88,5

11. példa

13 g hidrogén-fluorid és 44 g bór-trifluorid 275 g izopropanollal készített oldatához 0–5 °C-on 88 g 2,4-diklór-5-amino-toluolt 330 g toluolban és 50 g metil-nitritet csepegtetünk, illetve adagolunk.

Az adagolás befejezése után még 30 percig 0 °C-on keverjük az elegyet.

A maradékot leszívjuk, hideg izopropanollal (100 g) mossuk, majd vákuumban szobahőmérsék-

leten szárítjuk. Termelés 128,5 g 2,4-diklór-5-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborát (93,5%).

12. példa

20 g 2,4-diklór-5-fluor-toluolhoz 160–165 °C-on 3 óra leforgása alatt 50 g 2,4-diklór-5-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot adagolunk kis részletekben. A gázfejlődés befejezése után a maradékot csökkentett nyomáson desztilláljuk. Kalcium-oxiddal végzett semlegesítés után 28,5 g 2,4-diklór-5-fluor-toluolt kapunk 97%-os termeléssel. A keletkezett bór-trifluoridot izopropanolban abszorbeáljuk. (Termelés 90% felett) és így a kiindulási anyag előállításához ismét felhasználható (lásd 11. példa).

13. példa

5 óra alatt 170 g 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborátot (2–5. példák szerint állítottuk elő) 120–125 °C-on adagolunk 100 g paraffinolajhoz. A kilépő bór-trifluoridot és nitrogéngázt mosón engedjük keresztül, amely – 5–0 °C-on 160 g 1,2-dimetoxi-metánnal üzemel.

Az adagolás után az elegyet még 1 óra hosszat keverjük 125–130 °C-on. A további feldolgozás a 6. példa szerint történik.

104,5 g 3-bróm-4-fluor-toluolt kapunk, tisztaság 99%, termelés 91,8%.

A véggáz-mosó tartalmát (20% bór-trifluorid 1,2-dimetoxi-etánban – 195 g) a kívánt koncentráció beállítása után a 4. példa szerint használhatjuk fel 2-bróm-4-metil-benzol-diazónium-tetrafluorborát előállításához. A visszavezetési arány 95%-ra növelte a termelést.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás (I) általános képletű orto-helyzetben szubsztituált fluor-benzol vegyületek – a képletben R^1 jelentése halogénatom, trifluor-metil, trifluor-metoxi-, 1–4 szénatomos alkoxi-karbonil-csoport;

R^2 és R^3 azonos vagy különböző jelentésű és jelentésük hidrogén- vagy halogénatom, vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport –

előállítására, *azzal jellemezve*, hogy 1 mól (II) általános képletű orto-helyzetben szubsztituált anilint – R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti –, 1–2 mól 1–8 szénatomos alkil-nitrilrel reagáltatunk 1–8 szénatomos alkoholok vagy 4–8 szénatomos éterek és 1–2 mól bór-trifluorid vagy bórsav-észterek és hidrogén-fluorid és adott esetben inert szerves oldószer jelenlétében – 10 és + 10 °C közötti hőmérsékleten – 100 g orto-szubsztituált anilinre vonatkoztatva 200–1000 g mennyiségben használjuk az alkoholokat és étereket és 1–1,5 mól bór-trifluoridot vagy bórsav-észtert használunk 1 mól hidrogén-fluoridra –, majd a keletkezett diazónium-tetrafluorborátot ismert módon izoláljuk, majd adott esetben szárítás után, előnyösen halogénezett aromás vegyületek, paraffinolaj vagy alkilezett benzol-származékok je-

lenlétében, 100–200 °C-on termikusan elbontjuk miközben az elbontásnál felszabaduló bór-trifluoridot alkoholban vagy éterben adszorbeáljuk és a reakcióba visszavezetjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy orto-szubsztituált anilinként 2-bróm-anilint, 2-metoxi-anilint, 2-(etoxi-karbonil)-anilint, 2-(trifluor-metil)-4-bróm-anilint, 2-klór-anilint, 2-bróm-4-metil-anilint, 2,4-diklór-5-amino-toluolt, és 2-bróm-4,6-dimetil-anilint használunk.

1 oldal rajz

188 216

NSZO₄: C 07 C 25/13
25/02
43/225
69/76

