

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 157855 B

(21) Patentansøgning nr.: 1074/82

(51) Int.Cl.⁵ C 07 D 213/61

(22) Indleveringsdag: 11 mar 1982

(41) Alm. tilgængelig: 13 sep 1982

(44) Fremlagt: 26 feb 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 mar 1981 US 243166

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: John Arnold *Werner; US, Charles Arthur *Wilson; US, Craig Edward *Mixon; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin

(56) Fremdragne publikationer

EP off. g. skrift nr. 5064

(57) Sammendrag: 1074-82

Fremstilling af 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin i høje udbytter og renhed ved chlorering af 2-chlor-5-trichlor-methylpyridin ved 70 - 250°C med chlor i nærværelse af en katalysator indeholdende en eller flere molybdæn-, wolfram- eller rutheniumforbindelser.

DK 157855 B

Chlorerede pyridinderivater er kendte forbindelser, der har været fremstillet på forskellige måder. Disse fremgangsmåder indbefatter f.eks. de i de amerikanske patenter nr. 3.420.833, 3.244.722, 3.732.230, 3.186.994, 3.538.100 og britisk patent 5 nr. 957.276 beskrevne. Produkterne fra disse fremgangsmåder har været anvendt som herbicider og pesticider og som kemiske mellemprodukter til fremstilling af andre meget ønskede herbicide og pesticide produkter. Af de mange chlorerede pyridinderivater er 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin et særligt ønskeligt mellemprodukt til fremstilling af selektive herbicider, som har vidtstrakt anvendelighed i nærværelse af værdifulde afgrøder. 10

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin ved omsætning af 2-chlor-5-trichlormethylpyridin med chlor i nærværelse af en katalysator ved en temperatur på 70-250°C. Ved en sådan fremgangsmåde er det kendt at anvende FeCl₃ som katalysator, men herved opnås ikke en sådan selektivitet, at der fås industrielt acceptable udbytter. 15 20

Det er endvidere kendt fra beskrivelsen til EP-A1 5064 at fremstille 2,3-dichlor-6-trichlormethylpyridin ved omsætning af 2-chlor-6-trichlormethylpyridin med chlor i nærværelse af en Lewis syre, som kan være molybdænpentachlorid, wolframhexachlorid eller rutheniumtrichlorid. Det er imidlertid ikke alle katalysatorer, der giver samme selektivitet til fremstilling af 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin som til fremstilling af 2,3-dichlor-6-trichlormethylpyridin. 25 30

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved anvendelse af en katalysator indeholdende en eller flere molybdæn-, wolfram- eller rutheniumforbindelser, der eventuelt er bundet til en bærer, og en temperatur på 150-200°C. 35

Katalysatorerne indebefatter f.eks. molybdæn-, wolfram- eller rutheniumchlorider, -bromider, -oxychlorider, -oxybromider,

-phosphiner og -acetater. Særligt fordelagtige katalysatorer er wolframhexachlorid, molybdænpentachlorid, wolframhexacarbonyl, molybdænhexacarbonyl, wolfram- og molybdænoxytetrachlorid og rutheniumchlorid. De foretrukne katalysatorer er dem, der
5 indeholder wolfram eller molybdæn.

Udgangsmaterialet, 2-chlor-5-trichlormethylpyridin, bliver i flydende tilstand bragt i kontakt med chlor og omsat ved temperaturer på 150-200°C, og ved atmosfæretryk eller tryk højere
10 end atmosfæretryk op til 1.480,3 kPa eller mere i nærværelse af en effektiv mængde, fortrinsvis 0,01-10 vægt% og især 2-5 vægt% af katalysatoren.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udføres fortrinsvis under i
15 hovedsagen vandfrie betingelser og udføres fortrinsvis ved en kontinuerlig cyklisk operation, omend batch-operation også kan anvendes, hvis det ønskes.

Ved udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen ledes luftformig chlor ind i flydende 2-chlor-5-trichlormethylpyridin og reaktionsblandingen opvarmes til en temperatur på mindst 150°C i nærværelse af den ønskede katalysator. Der anvendes mindst en ækvimolær mængde chlorgas, idet fra 0,3 til 10 molære mængder
20 overskydende chlorgas pr. mol udgangsmateriale hensigtsmæssigt anvendes. Den kontinuerlige gennemledning af overskud af chlorgas gennem reaktionsblandingen tjener ikke blot til at levere en stor mængde reaktionsmiddel, men også til at uddrive eventuelt tetrachlorkulstof eller hydrogenchlorid dannet som biprodukter. Den mest egnede mængde, hvori chlorgassen tilføres,
25 varierer med reaktionstemperaturen, trykket, reaktionsblandings rumfang etc. En overskydende mængde fra 0,3 til 5,0 mol chlor pr. time anvendes i reglen pr. mol 2-chlor-5-trichlormethylpyridin.
30

35 Graden af katalytisk aktivitet kan variere med reaktionsbetingelserne. Fagfolk kan let ved rutineforsøg bestemme den optimale katalysator og mængde deraf, som kræves til et gi-

vet sæt af temperatur, tryk og tidsbetingelser. Katalysatorer bundet til en indifferent bærer, som f.eks. aluminiumoxid, siliciumdioxid, siliciumaluminiumoxid, forskellige lerarter og molekularsigter, kan også anvendes ifølge opfindelsen.

5

I almindelighed har en forøgelse på 10 - 15°C inden for temperaturintervallet den virkning omtrent at fordoble reaktionshastigheden, medens den omtrentlige fordobling af trykket fra 790,8 til 1.480,3 kPa giver et lignende resultat. Op til 10 visse niveauer har en omtrentlig fordobling af katalysatormængden også vist sig omtrentligt at fordoble reaktionshastigheden.

Den eneste begrænsning, der er for de anvendte tryk højere end atmosfæretryk, er af økonomisk karakter, idet omkostningerne til trykanlæg, som muliggør operation over f.eks. 1.480,3 kPa, forøges meget, og omkostningerne kan overstige de fordele, der opnås.

20 2-chlor-5-trichlormethylpyridin er kendt og kan fremstilles på de måder, der er beskrevet i den kendte teknik, f.eks. EP-A-1473.

De følgende eksempler illustrerer nærmere den foreliggende 25 opfindelse. Med mindre andet er anført, er alle dele vægtdele.

EKSEMPEL 1.

30 En blanding af 23,1 g (0,1 mol) 2-chlor-5-trichlormethylpyridin og 2,0 g (0,005 mol) wolframhexachlorid blev opvarmet til 120°C, medens der blev gennemledet chlor i 42 1/2 time. Dampfasekromatografi (VPC) viste 18% 2,3-dichlor-5-trichlor- 35 methylpyridin. Reaktionsblandingen blev så opvarmet til 170 - 175°C i yderligere 7 timer med tilsætning af chlor og viste sig så (VPC) at indeholde ca. 95% 2,3-dichlor-5-tri- methylpyridin.

0

Reaktionsblandingen blev fortyndet med hexan og vasket med vand. Det organiske lag blev fraskilt, tørret med $MgSO_4$, og opløsningsmidlet blev fjernet ved fordampning til dannelse af 26,7 g gul væske. Destillation gav 24,9 g 95,6% 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin (udbytte 89,7%). Urenhederne blev analyseret og viste sig at være:

5

2,3,5,6-tetrachlorpyridin (1,6%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (1,6%),
10 2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (1,2%).

EKSEMPEL 2.

15

Chlor blev langsomt ledet ind i en blanding af 5.773 g (25 mol) 2-chlor-5-trichlormethylpyridin og 496 g (1,25 mol, 5 mol%) wolframhexachlorid, som blev opvarmet til 175 - 185°C. Efter 27 1/2 time blev reaktionsblandingen afkølet og opløst i tetrachlorkulstof. De organiske stoffer blev vasket med en natriumcarbonatopløsning og tørret over vandfri natriumcarbonat. Afdampning af opløsningsmidlet gav 6.793 g af en orangegul væske. Analyse af produktet ved gaskromatografi viste 94,2% 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin.

20

EKSEMPEL 3.

25

Eksempel 1 blev gentaget under anvendelse af 25 g (0,11 mol) 2-chlor-5-trichlormethylpyridin og 1,25 g (5 vægt%) wolframhexacarbonyl som katalysator. Efter 16 timers reaktion blev produktet oparbejdet som i eksempel 2. Der fremkom 18,0 g orangegul væske med følgende sammensætning (indre standard gaskromatografi):

30

2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin (86,06%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (2,32%),
2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (5,12%),
35 tri-, tetra- og pentachlorpyridiner (5,5%).

EKSEMPEL 4.

Forsøget i eksempel 1 blev gentaget under anvendelse af 1,37 g (0,005 mol) molybdænpentachlorid som katalysator og

0

en temperatur på 170 - 175°C. Efter 13 1/2 time blev produktet oparbejdet og tørret som i eksempel 1. Destillation gennem en Vigreux kolonne gav 23,5 g af en farveløs væske, som var 94,5% 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin. Urenhederne blev analyseret og viste sig at være:

5

2,3,5,6-tetrachlorpyridin (1,7%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (2,7%),
2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (1,1%).

10

EKSEMPEL 5.

Eksempel 3 blev gentaget under anvendelse af molybdænpentachlorid som katalysator. Efter 8 1/2 times reaktion blev produktet oparbejdet som i eksempel 2. Der fremkom 20,5 g gul væske med følgende sammensætning (gaskromatografi):

15

2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin (95,3%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (1,9%),
2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (2,0%).

20

EKSEMPEL 6.

Eksempel 3 blev gentaget under anvendelse af molybdænhexacarbonyl som katalysator. Efter 24 timers reaktion blev produktet oparbejdet som i eksempel 2. Der fremkom 18 g produkt med følgende sammensætning (gaskromatografi):

25

2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin (83,3%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (2,5%),
2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (7,6%),
tri-, tetra- og pentachlorpyridiner (6,6%).

30

EKSEMPEL 7.

Chlor blev langsomt ledet ind i en blanding af 23 g (0,1 mol) 2-chlor-5-trichlormethylpyridin og 2,5 g (10 vægt%) molybdænoxytetrachlorid (MoCl_4O) og opvarmet til 170°C i 12 timer. Blandingen af reaktionsproduktet viste sig (gaskromatografi) at have følgende sammensætning:

35

0

2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin (76,5%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (2,0%),
2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (1,8%),
2,3,5,6-tetrachlorpyridin (11,8%),
5 Pentachlorpyridin (3,9%),
2,3,6-trichlorpyridin (3,2%)

EKSEMPEL 8.

10

Chlor blev langsomt ledet ind i en blanding af 2-chlor-5-trichlormethylpyridin (23,1 g, 0,1 mol) og rutheniumchlorid (1,04 g, 0,005 mol) ved 175 - 180°C i 29 1/2 time. Efter at reaktionsblandingen var afkølet, blev den fortyndet med
15 toluen, og rutheniumsaltene, som udfældedes, blev fjernet ved filtrering. Det organiske lag blev vasket med en mættet opløsning af natriumchlorid og tørret med MgSO₄. Fjernelse af tørremidlet og opløsningsmidlet gav en lysebrun væske, som ved analyse ved gaskromatografi viste sig at indeholde:

20

2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin (73%),
2-chlor-5-trichlormethylpyridin (10%),
2,3,6-trichlor-5-trichlormethylpyridin (14%),
2,6-dichlor-3-trichlormethylpyridin (2%).

25

P a t e n t k r a v .

30

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 2,3-dichlor-5-trichlormethylpyridin ved omsætning af 2-chlor-5-trichlormethylpyridin med chlor i nærværelse af en katalysator ved en temperatur på 70-250°C, k e n d e t e g n e t ved anvendelse af en katalysator indeholdende en eller flere molybdæn-, wolfram- eller rutheniumforbindelser, der eventuelt er bundet til en bærer og
35 en temperatur på 150-200°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnnet ved, at katalysatoren er wolframhexachlorid, molybdænpentachlorid, wolframhexacarbonyl, molybdænhexacarbonyl, wolframoxytetra=chlorid, molybdænoxytetrachlorid eller rutheniumchlorid.
- 5
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnnet ved, at reaktionen udføres under omgivelsernes tryk.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnnet ved, at reaktionen udføres ved forhøjet tryk.
- 10
5. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnnet ved, at katalysatoren er wolframhexachlorid.
- 15
6. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnnet ved, at katalysatoren er molybdænpentachlorid.
- 20
- 25
- 30
- 35