



(19) **UA** (11) **79 998** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200504880, 24.10.2003

(24) Дата начала действия патента: 10.08.2007

(30) Приоритет: 25.10.2002 FR 0213392

(46) Дата публикации: 10.08.2007С07С 209/74
20070101АFI20070404RMUA С07С
211/46 20070101АLI20070115RMUA

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP2003/013340, 20031024

(72) Изобретатель:

Бюатье Бернар, FR,
Ле Руа Пьер, FR

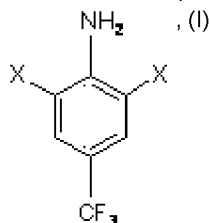
(73) Патентовладелец:

БАСФ АГРО Б.В., АРНЕМ (НЛ),
ВЕДЕНСВИЛ-БРАНЧ, СН

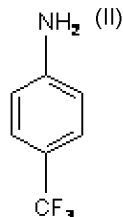
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПЕСТИЦИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа получения соединения общей формулы (I)



в которой X является атомом галогена, который включает взаимодействием пара-трифторметиланилина формулы (II)



с дигалогеном X₂, причем оба соединения одновременно вводят в полярный апротонный растворитель при молярном соотношении дигалоген/соединение (II) в интервале от 1,9 до 2,5 и при температуре в интервале от 100 до 300 °С.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 12, 10.08.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **79 998** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200504880, 24.10.2003

(24) Effective date for property rights: 10.08.2007

(30) Priority: 25.10.2002 FR 0213392

(46) Publication date: 10.08.2007 C07C 209/74
20070101AFI20070404RMUA C07C
211/46 20070101ALI20070115RMUA

(86) PCT application:
PCT/EP2003/013340, 20031024

(72) Inventor:

Buathier Bernard, FR,
Le Roy Pierre, FR

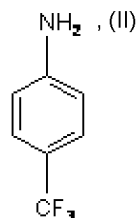
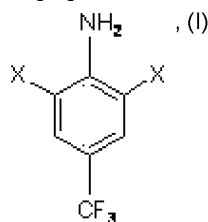
(73) Proprietor:

BASF AGRO B.V., ARNHEM (NL),
WADENSWIL-BRANCH, CH

(54) **PROCESS FOR THE PREPARATION OF A SYNTHETIC INTERMEDIATE FOR PESTICIDES**

(57) Abstract:

Process for the preparation of a compound of general formula (I): in which X represents a halogen atom, by reaction of para-trifluoromethylaniline of formula (II): with a dihalogen X_2 , the two compounds being introduced simultaneously into a polar aprotic solvent in a dihalogen/compound (II) molar ratio ranging from 1.9 to 2.5 and at a temperature ranging from 100 to 300°C.



Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 12, 10.08.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 79998 C2

UA 79998 C2



(19) **UA** (11) **79 998** (13) **C2**

(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
а200504880, 24.10.2003

(24) Дата набуття чинності: 10.08.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 25.10.2002 FR 0213392

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (декларційного патенту): 10.08.2007С07С 209/74 20070101АFI20070404RМУА С07С 211/46 20070101АFI20070115RМУА

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/ЕР2003/013340, 20031024

(72) Винахідник(и):

Бюат'є Бернар , FR,
Ле Руа П'єр , FR

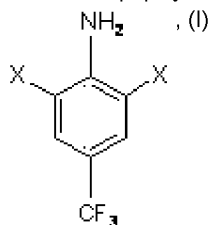
(73) Власник(и):

БАСФ АГРО Б.В., АРНЕМ (НЛ),
ВЕДЕНСВІЛ-БРАНЧ, СН

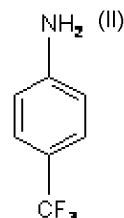
(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРОМІЖНОЇ СПОЛУКИ ДЛЯ ПЕСТИЦИДІВ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання сполуки загальної формули (I)



у якій X є атомом галогену, що включає взаємодією пара-трифторметиланіліну формули (II)



з дигалогеном X₂, причому обидві сполуки одночасно вводять у полярний апротонний розчинник при молярному співвідношенні дигалоген/сполука (II) в інтервалі від 1,9 до 2,5 та при температурі в інтервалі від 100 до 300 °С.

UA 79998 C2

UA 79998 C2

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до нового способу одержання 2,6-дигало-пара-трифторметиланіліну з пара-трифторметиланіліну.

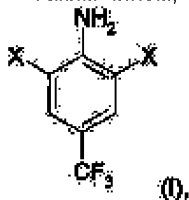
Вже були проведені численні дослідження з метою розробки способу одержання 2,6-дигало-пара-трифторметиланілінів. Міжнародна патентна заявка [WO 00/35851] розкриває спосіб одержання 2,6-дигало-пара-трифторметиланіліну із тригало-пара-трифторметилбензолу при температурі між 130 та 350°C бажано в полярному розчиннику. Із цієї патентної заявки можливість застосування пара-трифторметиланіліну для одержання 2,6-дигало-пара-трифторметиланіліну не випливає.

Патентні заявки [FR 2 810 665 та WO 01/64623] розкривають спосіб одержання 2,6-дихлор-пара-трифторметиланіліну хлоруванням попередників анілінів у середовищі фтористоводневої кислоти. Сполукою-попередником є фторид трифторметилфенілкарбамоїлу. Застосування розчинника, іншого ніж фтористоводнева кислота, не згадується.

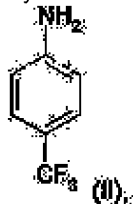
Проте, ці способи приводять до утворення домішок, таких як поліконденсати або важкі поліхлоровані сполуки, що унеможлиблює використання 2,6-дигало-пара-трифторметиланіліну при одержанні пестицидних сполук фенілпіразольного типу без стадії попереднього очищення. Ця стадія очищення являє собою основний недоліком, коли мова йде про одержання 2,6-дихлор-пара-трифторметиланіліну в промисловому масштабі, зокрема для одержання пестицидів фенілпіразольного типу.

У даний час несподівано було виявлено, що спосіб одержання 2,6-дигало-пара-трифторметиланіліну згідно з даним винаходом приводить до утворення сполуки, що є достатньо чистою для використання безпосередньо в процесі способу одержання пестицидних сполук фенілпіразольного типу.

Таким чином, об'єктом даного винаходу є спосіб одержання сполуки загальної формули (I)



у якій X являє собою атом галогену, взаємодією пара-трифторметиланіліну формули (II):



з дигалогеном X_2 , причому обидві сполуки одночасно вводять у полярний апротонний розчинник при температурі в інтервалі від 100 до 300°C та при молярному співвідношенні дигалоген/сполука (II) в інтервалі від 1,9 до 2,5.

У контексті даного винаходу X являє собою атом галогену. X може бути атомом хлору, атомом бром, атомом йоду або атомом фтору.

Сполукою загальної формули (I), що бажано одержують способом згідно даного винаходу, є дихлор-пара-трифторметиланілін, який особливо придатний для синтезу фіпронілу, інсектицидної сполуки фенілпіразольного типу.

Розчинником, який використовується у процесі одержання сполуки загальної формули (I) згідно з даним винаходом, є полярний апротонний розчинник. Кращим полярним апротонним розчинником може бути хлорований ароматичний розчинник, такий як моноклорбензол, або хлорований аліфатичний розчинник, такий як дихлоретан. Найкраще як розчинник використовувати моноклорбензол.

У процесі одержання 2,6-дигало-пара-трифторметиланіліну відповідно до даного винаходу вибирають молярне співвідношення д і галоген/сполука (II) в інтервалі від 1,9 до 2,5. Бажано молярне співвідношення дигалоген/сполука (II) вибирати в інтервалі від 2 до 2,05.

Температуру реакційного середовища відповідно до даного винаходу вибирають у межах від 100 до 300°C. Краще температуру реакційного середовища вибирати у межах від 100 до 130°C. Найоптимальніша температуру реакційного середовища знаходиться у межах від 105°C до 115°C.

Кращий варіант здійснення даного винаходу включає спосіб, що полягає в одержанні 2,6-дихлор-пара-трифторметиланіліну шляхом одночасного введення пара-трифторметиланіліну та Cl_2 у моноклорбензол при молярному співвідношенні Cl_2 /пара-трифторметиланілін між 1,85 та 2,05, при температурі в інтервалі від 105 до 115°C.

Спосіб відповідно до даного винаходу може здійснюватися відповідно до загальних методик, що відомі спеціалісту в даній галузі. Таким чином, спосіб відповідно до даного винаходу може проводитися в реакторі із сорочкою, що оснащений пристроєм для перемішування, у верхній частині якого встановлений зрешувальний конденсатор, який витримується при температурі, що дорівнює або яка є меншою ніж -10°C. Галоген, необхідний для реакції, вводиться через занурену трубку при перемішуванні. Мішалка, що бажано використовується,

забезпечує можливість оптимального мікро змішування реагентів. Його можна здійснювати за допомогою мішалки лопатевого типу або будь-якої іншої мішалки, що добре відома спеціалісту в даній галузі.

При протіканні реакції згідно даного винаходу виділяється хлористоводнева кислота в газоподібній формі. Остання потім звичайно поглинається уловлювачем з гідроксидом натрію. Оскільки пара-трифторметиланілін реагує миттєво при контакті із хлористоводневою кислотою з утворенням гідрохлориду пара-трифторметиланіліну, пара-трифторметиланілін бажано подають в реактор через занурену трубку, для того, щоб уникнути засмічення.

У процесі введення реагентів іноді спостерігається помітна тенденція до піноутворення. Цього можна, як правило, уникнути шляхом зменшення швидкості потоку при введенні реагентів. Проте, для того, щоб уникнути скупчення піни, остання повинна видалятися рідиною. Тому одним з рішень, як правило, є збільшення швидкості перемішування.

Продукт, що одержується за способом відповідно до даного винаходу, (2,6-дигало-пара-трифторметиланілін), має достатній ступінь чистоти для наступного використання безпосередньо в синтезі пестицидних сполук фенілпіразольного типу. Звичайно вважається, що ступінь чистоти повинна бути, щонайменше, 96% для того, щоб продукт можна було використати в ході способу одержання.

Одержаний 2,6-дигало-пара-трифторметиланілін також може бути виділений, зокрема, для зберігання, шляхом відгону розчинника відповідно до методик, що відомі спеціалісту в даній галузі.

Приклад одержання сполук наведений нижче з метою ілюстрації винаходу, і не повинен розглядатися як такий, що обмежує останній.

Одержання 2,6-дихлор-пара-трифторметиланіліну із чистотою 98%

12 140кг чистого моноклорбензолу завантажують у реактор із сорочкою об'ємом 20м³, у якому створюють інертну атмосферу за допомогою азоту. Температуру розчинника згодом доводять до 110 °С нагріванням сорочки.

У реактор потім подають 70% розчин пара-трифторметиланіліну в моноклорбензолі при швидкості потоку 792кг/год протягом 6 год 30хв та Cl₂ при швидкості потоку 488кг/год. Температуру підтримують при 110°C шляхом охолодження сорочки.

Після того як завантаження закінчене, контролюють залишкові кількості пара-трифторметиланіліну або моноклорпохідної. Якщо одна із цих сполук залишається, то доцільно регулювати кількість хлору для того, щоб витратити продукт, що залишився.

Наприкінці реакції моноклорбензол відганяють через дистиляційну колону шляхом створення в реакторі вакууму, що поступово підвищується. Після видалення розчинника 2,6-дихлор-пара-трифторметиланілін охолоджують до 60°C перед розвантаженням реактора в резервуар-сховище.

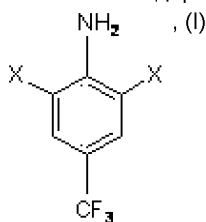
Продукт, одержаний відповідно до способу, що описаний вище, піддають аналізу. Результати, які наведені в таблиці нижче, відповідають значенням результатів аналізу, які одержані для продукту протягом одного року:

ДХ-п-ТФМА згідно з аналізом (без розчинника)	п-ТФМА згідно з аналізом (безрозчинника)	Моноклор-пара-трифторметиланілін згідно з аналізом
98,1%	0,05%	0,09%

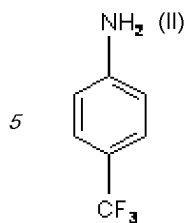
Таким чином, ці результати свідчать, що 2,6-дихлор-пара-трифторметиланілін, який одержаний способом відповідно до даного винаходу, має чистоту більше 98%, що вихід реакції дуже високий, оскільки залишається тільки 0,05% реагенту (п-ТФМА), і що тільки 0,09% моноклор-пара-трифторметиланіліну не перетворюється в 2,6-дихлор-пара-трифторметиланілін.

Формула винаходу

1. Спосіб одержання сполуки загальної формули (I)



у якій X є атомом галогену, який відрізняється тим, що включає взаємодію пара-трифторметиланіліну формули (II)



10 з дигалогеном X₂, причому обидві сполуки одночасно вводять у полярний апротонний розчинник при молярному співвідношенні дигалоген/сполука (II) в інтервалі від 1,9 до 2,5 та при температурі в інтервалі від 100 до 300 °С.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що сполукою формули (I) є 2,6-дихлор-*пара*-трифторметиланілін.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що як розчинник використовують хлорований аліфатичний розчинник.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що як розчинник використовують дихлоретан.

5. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що як розчинник використовують хлорований ароматичний розчинник.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що як розчинник використовують моноклорбензол.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що реагенти вводять при молярному співвідношенні дигалоген/сполука (II) в інтервалі від 2 до 2,05.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який відрізняється тим, що температуру реакційного середовища вибирають в інтервалі від 100 до 130 °С.

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що температуру реакційного середовища вибирають в інтервалі від 105 до 115 °С.

10. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що реагенти вводять у моноклорбензол при молярному співвідношенні дигалоген/сполука (II) в інтервалі від 1,85 до 2,05, при температурі в інтервалі від 105 до 115 °С.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 12, 10.08.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.