

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 418

Patent dodatkowy
do patentu

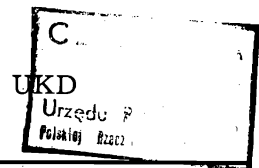
Kl. 12o, 22

Zgłoszono: 27.X.1967 (P 123 273)

Pierwszeństwo: 28.X.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 119/18

Opublikowano: 22.XII.1972



Współtwórcy wynalazku: Hans Georg Schmelzer, Eberhart Degener,
Horst Tarnow, Hans Holtschmidt, Günter Unter-
stenhöfer, Wilfried Zecher

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania chlorków fenylotrójchloroacetimidów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania częściowo znanych chlorków fenylotrójchloroacetimidów.

Wiadomo już, że chlorek pięciochlorofenylotrójchloroacetimidu otrzymuje się, jeżeli chlorek kwasu N-etylo-N-fenylkarbaminowego chloruje się wyczerpująco w obecności przenośnika chlorowca. Sposób ten wykazuje jednak szereg niedogodności. Chlorowanie wyczerpujące reszty fenylowej i etylowej w chlorku kwasu N-etylo-N-fenylkarbaminowego wymaga bardzo długiego czasu chlorowania i wysokich temperatur, jak również dużego nadmiaru chloru. Jednocześnie występuje problem korozji. Z tego powodu sposób ten jest nieekonomiczny. Poza tym odszczepia się fosgen, na skutek czego wydajność objętościowa procesu zostaje zmniejszona, przy czym fosgen musi być oddzielony od nadmiaru chloru. Wiadomo również, że związki addycyjne chloralu z aniliną, np. N-(2,2,2-trójchloro-1-hydroksyetylo)-anilina o wzorze 1, są nietrwałe i w podwyższonych temperaturach ulegają rozkładowi i dlatego na tej drodze nie mogą być chlorowane, natomiast chlorowanie metylobenzylidenoiminy o wzorze 2, prowadzi do jej polimeryzacji już na początku reakcji. Dotychczas spośród możliwych zasad Schiff'a z chloralu i aniliny znana jest tylko (2,2,2-trójchloroetylideno)-anilina. O jej chlorowaniu albo o jej zachowaniu się podczas chlorowania nie ma w literaturze żadnych wzmianek.

2

Stwierdzono, że chlorki fenylotrójchloroacetimidu o wzorze 3, w którym Hal oznacza fluor, chlor i/lub brom, R oznacza grupę alkilową, chloroalkilową i/lub nitrylową, X oznacza O lub 1—5, Y 5 oznacza O lub 1—2 i Z oznacza O lub 1—2, przy czym co najmniej jeden symbol z grupy X i Y oznacza co najmniej 1, a suma X, Y i Z wynosi co najmniej 5, można otrzymać, jeśli (2,2,2-trójchloroetylideno)-anilinę, o wzorze 4, w którym Hal, 10 X, Y i Z mają wyżej podane znaczenia, R' oznacza grupę alkilową i/lub nitrylową, przy czym co najmniej jeden symbol z grupy X i Y oznacza co najmniej 1, a suma X, Y i Z wynosi co najmniej 5, 15 traktuje się chlorem w temperaturze 80—250°C, ewentualnie w obecności katalizatorów chlorowania. Przy tym chlorowaniu atom wodoru w łańcuchu bocznym trójchloroetylidenu zostaje zastąpiony przez chlor. Ponadto atomy wodoru w reszcie fenylowej oraz atomy wodoru w grupie R', 20 jeśli R' oznacza grupę alkilową, mogą być zastąpione przez chlor. Proces chlorowania według wynalazku przebiega łatwo i prowadzi do określonych produktów chlorowania, chociaż zgodnie ze stanem techniki należało spodziewać się, że produkty 25 wyjściowe ulegną rozkładowi albo polimeryzacji.

Sposób według wynalazku, w porównaniu ze 30 znanymi sposobami wytwarzania chlorku pięciochlorofenylotrójchloroacetimidu, stanowi postępowe rozwiązanie techniczne. Wykazuje on szereg zalet, np. unika się długotrwałego chlorowania re-

sztzy etylowej w chlorku kwasu N-etylo-N-fenylkarbaminowego, a poza tym resztę fenylową substratu można chlorować, aż do ostatniego atomu wodoru. Również w metodzie tej nie powstaje fosgen. Jednocześnie unika się długotrwałego i kosztownego całkowitego schlorowania pierścienia fenylowego. W znanych sposobach można wprowadzić uniknąć kosztownego chlorowania przez wprowadzenie do reakcji N-etylo-pięciochloroaniliny, ale związek ten jest jednak trudniejszy do wytworzenia, aniżeli (2,2,2-trójkloroetylideno)-pięciochloroanilina, którą stosuje się jako materiał wyjściowy w sposobie według wynalazku.

Główna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że można w szczególnie prosty sposób wytwarzać chlorki fenylotrójkloroacetimidów, które w reszcie fenylowej są zupełnie specyficznymi podstawionymi, przy czym uzyskuje się produkt czysty i z wysoką wydajnością.

Ze względu na stosunkowo krótki czas chlorowania w sposobie według wynalazku nie występuje zasadniczo problem korozji.

Substratami w sposobie według wynalazku mogą być następujące pochodne (2,2,2-trójkloroetylideno)-aniliny: (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-, 3- i 4-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- i 3,5-dwuchloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- i 3,4,5-trójkloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,3,5,6-, 2,3,4,6- i 2,3,4,5-czterochloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-pięciochloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4- i 3,4-dwufluoroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-chloro-5-fluoroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4,6-trójkfluoroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3,5-dwuchloro-4-fluoroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,3,5,6-czterochloro-4-fluoroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-fluoro-4-bromoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4,6-trójkmetilo-3-fluoroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-metylo-3-chloro-, 2-metylo-4-chloro-, 2-metylo-5-chloro- i 2-metylo-6-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3-metylo-4-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3-metylo-6-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-4-metylo-2-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4-dwuchloro-5-metyloanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3-bromoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-4-bromoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4,6-trójbromoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-metylo-5-bromoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4-dwumetylo-6-bromoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,6-dwubromo-4-metyloanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4-dwubromo-6-metyloanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,4-dwubromo-6-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,6-dwubromo-4-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3,5-bis-(trójkfluorometylo)-anilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-trójkfluorometylo-4-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3-trójkfluorometylo-6-chloroanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2-trójkfluorometylo-4-cyanoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,6-dwuchloro-4-cyanoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,3,5,6-czterochloro-4-cyanoanilina; (2',2',2'-trójkloroetylideno)-3-bromo-4-III-rzęd.-butyloani-

na (2',2',2'-trójkloroetylideno)-2,3,5-trójkchloro-4,6-dwucyanoanilina.

Związki aniliny o wzorze 4 stosowane w sposobie według wynalazku jako substraty stanowią związki nowe. Można je wytwarzać w prosty sposób przez reakcję odpowiednio podstawionych sulfinyloanilin z chlorałem, przy czym ewentualnie pracuje się w obecności rozpuszczalnika, jak również w obecności katalizatora typu kwasu Lewisa.

Szczególnie wskazany sposób wytwarzania polega na gotowaniu około 1 mola sulfinyloaniliny pod chłodnicą zwrotną z podwójną molarnie ilością bezwodnego chlorału, aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku siarki. Nadmiar chlorału, który służy jako rozpuszczalnik oddestylowuje się. Powstały surowy produkt na ogół wykryształizuje. Jeśli to nie następuje, wtedy poddaje się produkt frakcjonowanej destylacji.

Reakcję według wynalazku przeważnie prowadzi się bez rozpuszczalników. Można jednak również dodawać rozcieńczalniki organiczne, które w warunkach reakcji są obojętne i nie ulegają chlorowaniu. Do nich należą szczególnie chlorowcowe pochodne węglowodorów, jak czterochlorek węgla, 1,1,2,2-czterochloroetan, o-dwuchlorobenzen, 1,2,4-trójkchlorobenzen, pięciochloropropan i ośmiochlorocyklopentan.

W sposobie według wynalazku reakcję prowadzi się na ogół bez substancji pomocniczych. Do chlorowania grupy azometynowej nie są potrzebne żadne katalizatory. Podczas chlorowania pierścienia benzenowego 2,2,2-trójkloroetylidenoaniliny korzystne jest jednak dodawanie kwasów Lewisa jako katalizatorów chlorowania, a więc np. chlorku żelazowego, bezwodnego chlorku glinowego, jodu, trójkfluorku borowego i trójkchlorku antymonowego. Przez dodawanie katalizatorów przyspiesza się chlorowanie pierścienia.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokim zakresie. Ustala się ją przede wszystkim zależnie od stopnia chlorowania. Chlorowaniu ulega grupa azometynowa, a ponadto można jeszcze chlorować pierścień benzenowy albo ewentualnie znajdującą się w produkcie wyjściowym resztę alkilową. Na ogół pracuje się w temperaturze 80–250°C, a mianowicie np. w ten sposób, że począwszy od temperatury powyżej temperatury topnienia aniliny stanowiącej produkt wyjściowy, doprowadza się chlor i w czasie chlorowania temperaturę podnosi się do pożądanej wysokości. Przy prowadzeniu sposobu według wynalazku ogrzewa się materiał wyjściowy, aż do stopienia i następnie doprowadza się chlor. Stosowane w danym przypadku katalizatory dodaje się w ilości 0,01–5% wagowych w przeliczeniu na produkt wyjściowy albo na początek chlorowania albo w czasie chlorowania lub po zakończeniu chlorowania grupy azometynowej. Przeróbka następuje w zwykły sposób. Nadmiar chloru usuwa się przez przepuszczanie azotu. W ten sposób otrzymuje się bezpośrednio surowy produkt z dobrą wydajnością i o wysokim stopniu czystości.

Chlorki fenylotrójkloroacetimidu otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują, tak samo jak znany już chlorek pięciochlorofenylotrójk-

chloroacetimidu, własności roztoczobójcze (DAS 1197087). W każdym razie właściwości roztoczobójcze nie są tak wyraźne, jak przy pochodnej pięciochlorofenyli.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku można stosować jako biologicznie czynne substancje roztoczobójcze do zwalczania roztoczy, jak przedziorki, roztocza galasowe i kleszcze, ponieważ są one mało toksyczne dla roślin.

Przykład I. Do 118,5 g (0,3 mola) stopionej (2',2',2'-trójchloroetylideno) - pięciochloroaniliny (temperatura topnienia 94—95°C) początkowo w temperaturze 100°C doprowadza się chlor. W ciągu jednej godziny temperaturę stopionej masy podwyższa się do 180°C. W tej temperaturze chlorowanie prowadzi się dwie godziny. W celu usunięcia resztek chloru i chlorowodoru krótko przepuszcza się azot. Otrzymuje się bardzo czysty chlorek pięciochlorofenylotrójchloroacetimidu (wzór 5) o teoretycznej zawartości chloru i o temperaturze krzepnięcia 131—133°C.

Przykład II. Do 108,2 g (0,3 mola) stopionej (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2,3,5,6-czterochloroaniliny (temperatura topnienia 86°C) w ciągu jednej godziny w temperaturze 180°C i następnie jedną godzinę w temperaturze 200°C doprowadza się chlor. Otrzymuje się z wydajnością praktycznie ilościową chlorek 2,3,5,6-czterochlorofenylotrójchloroacetimidu (wzór 6) o temperaturze topnienia 130°C. Jeśli do chlorku 2,3,5,6-czterochlorofenylotrójchloroacetimidu dodać 0,5% chlorku żelazowego i przedłużyć chlorowanie o dalszą godzinę w temperaturze 200°C, otrzymuje się chlorek pięciochlorofenylotrójchloroacetimidu z wydajnością praktycznie ilościową.

Przykład III. Przy chlorowaniu 108,2g (0,3 mola) (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2,3,4,6-czterochloroaniliny (temperatura topnienia 83°C) w warunkach, podanych w przykładzie I otrzymuje się ciekły produkt chlorowania, który oczyszcza się przez destylację. W temperaturze 180°C/0,5 tor otrzymuje się z wydajnością prawie ilościową chlorek 2,3,4,6-czterochlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 7 w postaci jasno-żółtego oleju o współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,6043$.

Przykład IV. Do 97,8 g (0,3 mola) stopionej (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2,4,5-trójchloroaniliny (temperatura topnienia 159—162°C/0,2 tor) w temperaturze 180°C w ciągu 2 godzin doprowadza się chlor. Następnie produkt chlorowania destyluje się w temperaturze 126°C/0,8 tor i otrzymuje się 97 g chlorku 2,4,5-trójchlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 8 w postaci żółtego oleju o współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,6035$.

Stosowana jako produkt wyjściowy anilina może być otrzymana w następujący sposób: 121 g 2,4,5-trójchlorosulfinyloaniliny i 150 g bezwodnego chloralu gotuje się pod chłodnicą zwrotną, aż do całkowitego wydzielania się dwutlenku siarki. Pozostałość po oddestylowaniu nadmiaru chloralu poddaje się frakcjonowaniu pod próżnią. W tempe-

peraturze 159—161°C/0,2 tor przedestylowuje w postaci żółtego oleju 132 g (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2,4,5-trójchloroaniliny.

Przykład V. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno) -3,5-dwuchloroaniliny (temperatura wrzenia: 158°C/1,0 tor) w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 3,4,5-trójchlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 9 w postaci żółtego oleju o temperaturze wrzenia: 155°C/0,25 tor i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,6068$. Wydajność 78% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno)-2,4,6-trójchloroaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 2,4,6-trójchlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 10 w postaci żółtego oleju w temperaturze wrzenia 110°C/0,1 tor i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5920$. Wydajność 85% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno)-3,4-dwuchloroaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 3,4-dwuchlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 11 w postaci żółtego oleju o temperaturze wrzenia: 119°C/0,1 tor i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,6039$. Wydajność 83% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno) -4-chloroaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 2,4-dwuchlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 12 w postaci żółtego oleju o temperaturze wrzenia: 109°C/0,1 tor i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5930$. Wydajność 71% wydajności teoretycznej.

Przykład IX. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno) -4-bromo-2,3,5,6-czterochloroaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 4-bromo-2,3,5,6-czterochlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 13 i temperaturze topnienia 112—114°C (wykryształizowany z benzyny) z 93% wydajnością.

Przykład X. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2,4-dwuchloro-5-metyloaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 2,4-dwuchloro-5-dwuchlorometylofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 14 w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze topnienia: 163—173°C/0,1 tor z 75% wydajnością.

Przykład XI. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2-chloro-5-trójfluorometyloaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje chlorek 2-chloro-5-trójfluorometylofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 15 w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia: 94—96°C/0,1 tor z 82% wydajnością.

Przykład XII. Chlorowanie (2',2',2'-trójchloroetylideno) -2-trójfluorometylo-4-chloroaniliny w ciągu trzech godzin w temperaturze 200°C daje

chlorek 2-trójkfluorometylo-4-chlorofenylotrójchloroacetimidu o wzorze 16 w postaci jasnożółtego oleju o temperaturze wrzenia: 85—86°C/0,05 tor. Współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,5300$ z 93% wydajnością.

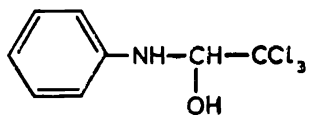
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorków fenylotrójchloroacetimidów o wzorze ogólnym 3, w którym Hal oznacza fluor, chlor i/lub brom, R oznacza grupę alkilową, chloroalkilową i/lub nitrylową, X oznacza 0 lub 1—5, Y oznacza 0 lub 1—2 i Z oznacza 0 lub 1—2, przy czym co najmniej jeden symbol z grupy X i Y oznacza co najmniej 1, a suma X, Y i Z wynosi najwyżej 5, z tym ograniczeniem, że

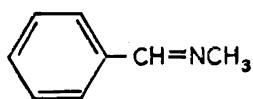
gdy $X = 5$, Hal nie może oznaczać chloru, **znamienny tym**, że 2,2,2-trójkchloroetylideno-aniliny o wzorze 4, w którym Hal, X, Y, Z mają wyżej podane znaczenie, a R' oznacza grupę alkilową i/lub nitrylową, traktuje się chlorem w temperaturze 80—250°C, ewentualnie w obecności katalizatorów chlorowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory chlorowania stosuje się kwasy Lewis'a w ilości 0,01—5% wagowych w przeliczeniu na produkt wyjściowy.

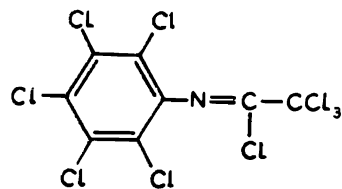
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że traktowanie chlorem prowadzi się w obecności organicznych rozpuszczalników odpornych na chlorowanie.



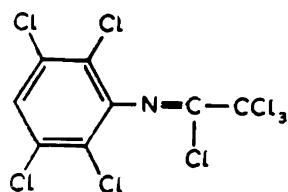
WZÓR 1



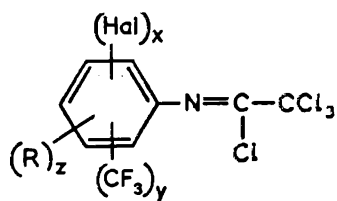
WZÓR 2



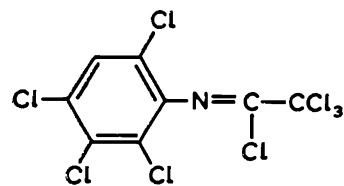
WZÓR 5



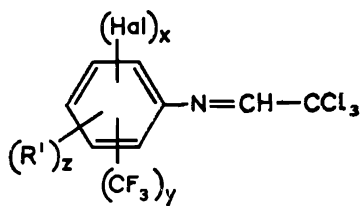
WZÓR 6



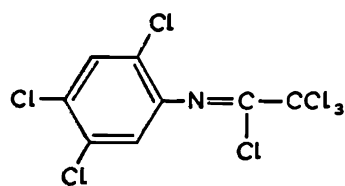
WZÓR 3



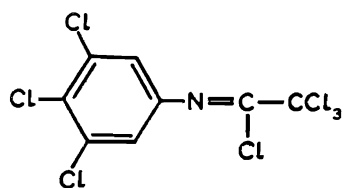
WZÓR 7



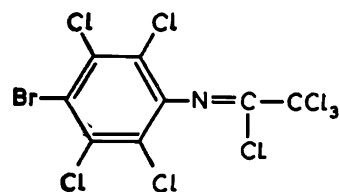
WZÓR 4



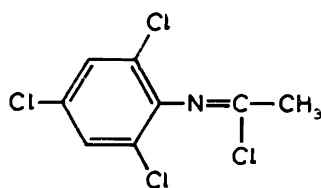
WZÓR 8



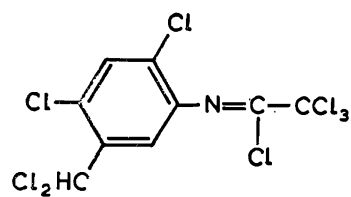
WZÓR 9



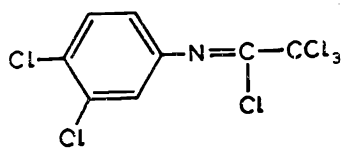
WZÓR 13



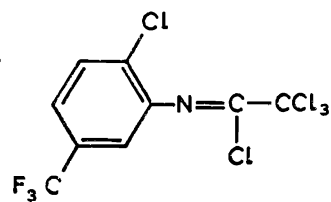
WZÓR 10



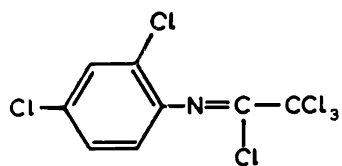
WZÓR 14



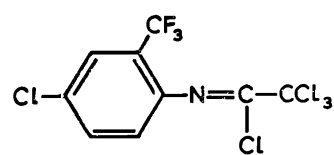
WZÓR 11



WZÓR 15



WZÓR 12



WZÓR 16