

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **151878 B**



(21) Patentansøgning nr.: **3834/76**

(51) Int.Cl.⁴ **C 07 C 103/76**

(22) Indleveringsdag: **25 aug 1976**

(41) Alm. tilgængelig: **31 okt 1977**

(44) Fremlagt: **11 jan 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **30 apr 1976 JP 49490/76**

(71) Ansøger: ***KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.; 4-26; Ikenohata 1-chome; Taitoh-ku; Tokyo, JP, *Ihara Chemical Industry Co. Ltd.; 4-26; Ikenohata 1-chome; Taitoh-ku; Tokyo, JP**

(72) Opfinder: **Akira *Shinohara; JP, Isao *Chiyomaru; JP, Mitsuo *Taniguchi; JP, Taizo *Maeda; JP, Akira *Takeuchi; JP, Sadayoshi *Matsui; JP**

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af et 2-substitueret benzanilid**

(56) Fremdragne publikationer

DE freml.skrift nr. 2525855

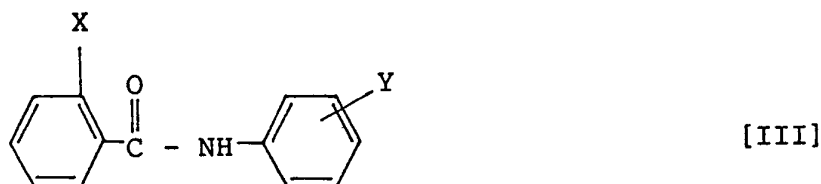
US pat. nr. 3462486

Andre Publikationer : Organic Synthesis, bind 26, side 92-94
(1946), Journal of Organic Chemistry, bind
28, side 2915 (1963)

DK 151878 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et 2-substitueret benzanilid med den almene formel:

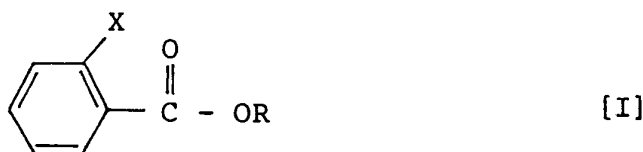
5



10

hvor X betegner et halogenatom eller en lavere alkylgruppe, og Y betegner et hydrogenatom, en alkyl-, alkoxy-, alkenyloxy-, alkynyloxy-, benzyloxy- eller halogenbenzyloxygruppe, ved hvilken fremgangsmåde et o-substitueret alkylbenzoat med den almene formel:

15



20

hvor X har den ovenfor angivne betydning, og R betegner en alkylgruppe, omsættes med anilin med den almene formel:

25



30

hvor Y har den ovenfor angivne betydning, i nærværelse af et C₂₋₄ alkoholat af et alkali- eller jordalkalimetal som katalysator og et organisk opløsningsmiddel.

35

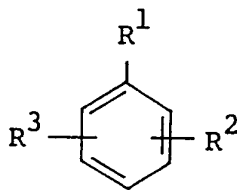
En sådan fremgangsmåde kendes fra "Journal of Organic Chemistry", bind 28, side 2915 (1963) og US patentskrift nr. 3.462.486. For at denne kondensationsomsætning af et alkylcarboxylat med en anilin let kan gennemføres, er det nødvendigt, at den som biprodukt dannede alkohol fjernes fra reaktionssystemet. Det er derfor blevet anset for optimalt at anvende et organisk opløsningsmiddel, som kan

afdestilleres azeotropt sammen med den dannede alkohol. Af denne grund er benzen blevet anvendt som organisk opløsningsmiddel. Det er imidlertid vanskeligt at fremstille det 2-substituerede benzanilid i højere udbytte ved
5 denne traditionelle fremgangsmåde. Ved fremgangsmåden dannes der let N-alkylbenzanilid som biprodukt, og det er vanskeligt fuldstændigt at hindre dannelsen af dette biprodukt. Hertil kommer, at det dannede 2-substituerede benzanilid forurenes af biproduktet, hvorved det
10 2-substituerede benzanilids virkning som sygdomsbekæmpende middel påvirkes uheldigt.

Derudover er det fra "Organic Syntheses", bind 26, 1946, side 92 endvidere kendt at omsætte toluidin med phenylsalicylat under anvendelse af 1,2,4-trichlorbenzen
15 som opløsningsmiddel. Denne fremgangsmåde er imidlertid afhængig af anvendelse af en fenolester samt tilstedeværelse af en fenolisk OH-gruppe i orthostilling til carboxylgruppen, og der anvendes ved denne specielle fremgangsmåde ikke noget alkoholat som katalysator.

20 Formålet med den foreliggende opfindelse er at modificere den indledningsvis angivne fremgangsmåde således, at det tilstræbte produkt opnås i et højere udbytte, og at dannelsen af biprodukter i stor udstrækning undgås.

25 Dette formål opnås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at en blanding af anilinforbindelsen, C_{2-4} alkoholatet af alkali- eller jordalkalimetallet og et opløsningsmiddel, som ikke er azeotropt destillerbart med den ved reaktionen dannede
30 alkohol, og med den almene formel:



35

hvor R^1 betegner en alkylgruppe med 1-5 carbonatomer eller et chloratom, og R^2 og R^3 betegner et hydrogenatom, et chloratom eller en methylgruppe, eller et opløsningsmiddel

med den almene formel:



5

hvor R^4 og R^5 betegner en n- eller iso-butyl- eller en C_{5-6} -alkylgruppe, med undtagelse af toluen, opvarmes og derved omsættes med det o-substituerede alkylbenzoat, i hvilket R betegner en C_{2-4} -alkylgruppe.

10

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillelige 2-substituerede benzanilider har en kraftig kimdræbende virkning og er bredspektret virksomme mod årsagen til forskellige plantesygdomme. Navnlig er de effektive til forhindring af plantesygdomme som risskedesygge (pelicularia sukaki), bakteriel risbladsygge, tomatbladsygge (leaf blight), agurkeskiveplet, bønnestængelrød, alternaria bladpletsygge på æbletræer, æblemeldug, appelsinphomaråd, hvede-"bund" (engelsk betegnelse), hvederust, byggrust, grønsværsrust, kafferust, rustsyge på pryddplanter, grøntsager, kornsorter og græsser samt brand-, Rhizoctonia- og Fusarium-jordbundssygge. Endvidere er de virksomme som desinfektionsmidler til såsæd og frø.

20

De 2-substituerede alkylbenzoater er forbindelser med den almene formel [I], hvor X betegner et halogenatom, såsom chlor, brom eller jod, eller en lavere alkylgruppe, såsom methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl eller tert-butyl, og R betegner en C_{2-4} -alkylgruppe, såsom ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl eller tert-butyl.

25

30

Når der anvendes benzoat, hvori R er en methylgruppe, dannes der N-methylbenzanilid som biprodukt. Med benzoater, hvori resten R er en alkylgruppe med mere end 5 carbonatomer eller en phenylgruppe, er udbyttet af 2-substitueret benzanilid forholdsvis ringe.

35

Den benyttede anilin har den almene formel [II], hvor Y betegner et hydrogenatom eller en alkylgruppe, såsom methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, iso-pentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, eller en alkoxygruppe, såsom en methoxy-, ethoxy-, n-propoxy-,

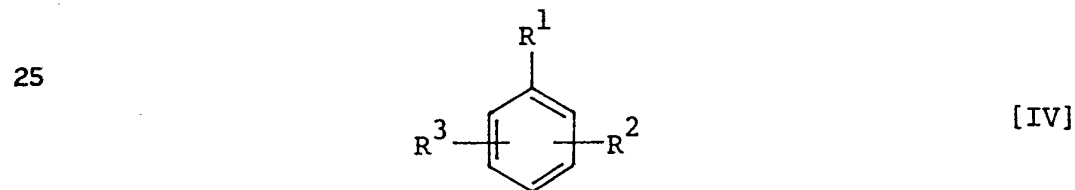
iso-propoxy-, n-butoxy-, sec-butoxy-, iso-butoxy-, tert-butoxy-, pentyloxy-, iso-pentyloxy-, hexyloxy-, octyloxy- eller dodecyloxygruppe, eller en alkenyloxygruppe, såsom en vinyloxy-, allyloxy- eller 1-methylallyloxygruppe, 5 eller en alkynyloxygruppe, såsom en acetylenoxy-, propargyloxy- eller 1-propylpropargyloxygruppe, eller en benzyloxygruppe eller halogenbenzyloxygruppe, såsom en chlorbenzyloxygruppe.

Det ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse anvendte C_2-C_4 alkoholat er et alkalimetalalkoholat eller et jordalkalimetalalkoholat, såsom kaliummethylat, natriummethylat, natrium-n-propylat, natrium-iso-propylat, kaliummethylat, kalium-n-propylat og kalium-iso-propylat.

15 Når methylat anvendes, dannes der N-methylbenzanilid som biprodukt.

Når methylat anvendes i forbindelse med en forbindelse med formlen [I], hvor R er en methylgruppe, dannes der en stor mængde N-methylbenzanilid.

20 Opløsningsmidlet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er vigtigt. Opløsningsmidlet er en forbindelse med den almene formel:



30 hvor R^1 betegner en lavere alkylgruppe med 1-5 carbonatomer eller et chloratom, R^2 og R^3 betegner et hydrogenatom, en methylgruppe eller et chloratom, eller en forbindelse med den almene formel:



hvor R^4 og R^5 betegner en n- eller iso-butylgruppe eller en C_{5-6} alkylgruppe.

Egnede opløsningsmidler omfatter forbindelserne med formlen [IV], hvor:

1. R^1 betegner methyl, R^2 betegner Cl, og R^3 betegner H eller Cl, eller
2. R^1 betegner Cl, R^2 betegner H eller Cl, og R^3 betegner H, eller
- 5 3. R^1 betegner en C_{2-5} alkylgruppe, og R^2 og R^3 betegner H.

Typiske opløsningsmidler er:

o-, m- og p-xylen, o-, m- og p-ethyltoluen, o-, m- og p-propyltoluen, o-, m- og p-cymen, o-, m- og p-chlor-
10 toluen, 2,4-, 2,5- og 2,6-dichlortoluen, 3,4-dichlor-
toluen, chlorbenzen, o-dichlorbenzen, m-dichlorbenzen, ethylbenzen, n-propylbenzen, cumen, n-butylbenzen, iso-butylbenzen, sec-butylbenzen, tert-butylbenzen, n-amyl-
15 benzen, iso-amylbenzen, tert-amylbenzen, mesitylen, diethylbenzen, n- eller iso-dibutylether.

Når der som opløsningsmiddel anvendes o-, m- eller p-xylen eller chlorbenzen i det tilfælde, hvor R i forbindelsen [I] er en n-propylgruppe, eller der som opløsningsmiddel anvendes o-, m- eller p-xylen, ethylbenzen eller chlorbenzen i det tilfælde, hvor R i forbindelsen [I] er en n-butylgruppe, eller der som opløsningsmiddel anvendes o-xylen, ethylbenzen eller chlorbenzen i det tilfælde, hvor R i forbindelsen [I] er en iso-butylgruppe, fremkalder i nogen grad en azeotrop destillation med den under reaktionen som biprodukt dannede alkohol.

Andre opløsningsmidler medfører følgende ulemper:

Benzen eller toluen afstedkommer en azeotrop destillation med den under reaktionen som biprodukt dannede alkohol, hvorved det er vanskeligt at opnå 2-substitueret benzanilid i højt udbytte.

Når der anvendes dimethylformamid, reagerer det med anilinen til dannelsen af formamidin som biprodukt.

Når der anvendes alkohol og lavere alkylethere, forløber reaktionen ikke glat, eller produktudbyttet er ikke tilfredsstillende højt.

Når der anvendes carbonhydridchlorid, såsom chloroform, giver det anledning til sidereaktion.

Reaktionen udføres ifølge den foreliggende opfindelse

sædvanligvis ved at lade det 2-substituerede alkylbenzoat [I] reagere med anilinen [II] under atmosfærisk tryk og nærværelse af det særlige alkoholat i det særlige opløsningsmiddel under omrøring og opvarmning.

5 For eksempel sættes det 2-substituerede alkylbenzoat [I] til en blanding af det særlige alkoholat og anilinen [II] i det særlige opløsningsmiddel under omrøring og opvarmning, eller det særlige alkoholat sættes til en blanding af det 2-substituerede alkylbenzoat [I] og anilinen [II] i det særlige opløsningsmiddel.

10 Mængden af det 2-substituerede alkylbenzoat [I] ligger sædvanligvis mellem 0,9 og 1,5 mol, fortrinsvis på fra 1 til 1,3 mol pr. 1 mol anilin [II].

15 Mængden af det særlige alkoholat er sædvanligvis på fra 0,9 til 2,0 mol, fortrinsvis 1 til 1,5 mol pr. mol anilin [II].

Reaktionstemperaturen ligger i et område på fra 100 til 200°C, fortrinsvis fra 120 til 150°C.

20 Reaktionstiden ligger i et område på fra 1 til 20 timer, fortrinsvis fra 2 til 6 timer.

Efter omsætningen foreligger det søgte 2-substituerede benzanilid sædvanligvis i form af alkalimetall- eller jordalkalimetalsalt. Almindeligvis tilsættes en mineral-syre til hydrolyse af benzanilidets metalsalt.

25 Imidlertid er det ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse også muligt at hydrolysere metalsaltet af det 2-substituerede benzanilid ved at tilsætte vand til reaktionsblandingen, hvorved det 2-substituerede benzanilid [III] kan fraskilles i højt udbytte.

30 Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse har følgende karakteristiske egenskaber og fordele:

For det første kan 2-substituerede benzanilider, som er nyttige som germicider, og som hidtil ikke har kunnet fremstilles i højt udbytte, nu fremstilles i højt udbytte.

35 For det andet kan 2-substituerede benzanilider fremstilles uden dannelse af N-alkylbenzanilider som biprodukt.

Da N-alkylbenzanilid ikke indeholdes i produktet, kan de fremstillede 2-substituerede benzanilider anvendes som

germicid med stabil og stor germicid virkning til bekæmpelse af plantesygdomme.

Opfindelsen vil nu blive beskrevet nærmere i form af efterfølgende eksempler.

5

Eksempel 1

Fremstilling af 3'-iso-propoxy-2-methylbenzanilid

I en 200 ml firehalset kolbe, som var forsynet med en omrører, et termometer, en kondensator og en tildrypnings-
10 tragt, fyldtes 50 ml p-xylen, 15,1 g (0,1 mol) m-iso-propoxyanilin og 37,4 g 20% ethylalkoholopløsning af natriumethylalkoholat (0,11 mol som NaOC_2H_5). Blandingen blev opvarmet til 80 - 90°C til afdestillering af ethylalkoholen.

15 Blandingen opvarmedes til 130°C, og 19,6 g (0,11 mol) isopropyl-2-methylbenzoat tilsattes dråbevis til blandingen ved 130°C over 30 minutter under omrøring, og reaktionen fortsatte i yderligere 5 timer. Isopropylalkoholproduktet, som blev dannet ved tilsætningen af
20 isopropyl-2-methylbenzoat, blev afdestilleret under reaktionen.

Efter reaktionen afkøledes reaktionsblandingen, og 50 ml vand tilsattes reaktionsblandingen, og derefter tilsattes 50 ml n-hexan, og de udfældede krystaller blev
25 frafiltreret til opnåelse af 25,6 g (udbytte 95,2%) hvide krystaller af 3'-isopropoxy-2-methylbenzanilid (smp. 91 - 92°C). Ved gaschromatografanalyse blev det bekræftet, at der ikke var dannet biprodukter af N-alkyl-3-isopropoxy-2-methylbenzanilid. Renheden af produktet var 99,8%.

30

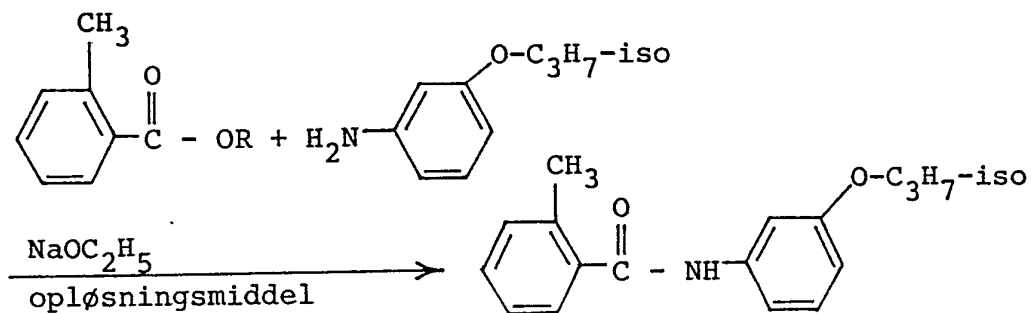
Eksempel 2

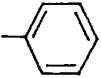
Ifølge fremgangsmåden i eksempel 1 blev omsætninger af forskellige alkyl-2-methylbenzoater med m-isopropoxyanilin udført i forskellige opløsningsmidler, såsom p-
35 xylen, ethylbenzen og chlorbenzen.

Når der anvendtes methyl-2-methylbenzoat, blev der ifølge resultaterne med alle opløsningsmidler fremstillet N-methyl-3'-isopropoxy-2-methylbenzanilid som biprodukt. Udbyttet af 3'-isopropoxy-2-methylbenzanilid ved reaktio-

nerne var som følger:

Tabel 1



Forsøg nr.	R	Organisk opløsningsmiddel (% udbytte)		
		p-xylen	ethyl- benzen	chloro- benzen
2-1	-CH ₃	73,6	72,3	74,9
2-2	-CH ₂ CH ₃	93,1	92,1	91,2
2-3	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	80,1	93,7	79,9
2-4	-CH(CH ₃) ₂	95,2	94,0	94,6
2-5	-(CH ₂) ₃ CH ₃	79,1	78,3	72,7
2-6	$ \begin{array}{c} \text{-CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	93,5	92,7	93,3
2-7	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	93,8	78,6	74,4
2-8	-C(CH ₃) ₃	97,3	95,9	96,7
2-9 x)	-(CH ₂) ₄ CH ₃	64,1	65,1	66,4
2-10 x)	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	66,5	67,3	67,0
2-11 x)		65,9	66,3	63,1

x) Sammenligningseksempler

Som det fremgår af eksempel 2, var udbyttet lavt, når p-xylen anvendtes som opløsningsmiddel i det tilfælde, hvor R var en n-propyl- eller n-butylgruppe. Når ethylbenzen anvendtes som opløsningsmiddel i det tilfælde, hvor R var en n-propyl- eller n-butylgruppe, var udbyttet lavt.

Når chlorbenzen anvendtes i det tilfælde, hvor R var en n-propyl-, n-butyl- eller iso-butylgruppe, var udbyttet også lavt.

Derfor blev reaktionerne ved fremgangsmåden ifølge eksempel 2 udført under anvendelse af p-cymen, cumen eller mesitylen som opløsningsmiddel.

Resultaterne viste, at udbyttet ikke formindskedes, og at 3'-isopropoxy-2-methylbenzanilid kunne opnås i højt udbytte på mere end 90%.

Eksempel 3

Fremstilling af 4'-methoxy-2-methylbenzanilid

I kolben fra eksempel 1 fyldtes 50 ml cumen, 13,7 g (0,1 mol) p-methoxyanilin og 37,4 g og 20% ethylalkoholopløsning af natriumethylat (0,11 mol som NaOC_2H_5). Blandingen blev opvarmet til 80 - 90°C til afdestillering af ethylalkohol, og 18,1 g (0,11 mol) ethyl-2-methylbenzoat sættes dråbevis til blandingen ved 130°C over 30 minutter under omrøring, og reaktionen fortsatte i yderligere 5 timer.

Det ethylalkoholbiprodukt, som blev dannet ved tilsætning af ethyl-2-methylbenzoat, blev afdestilleret under reaktionen.

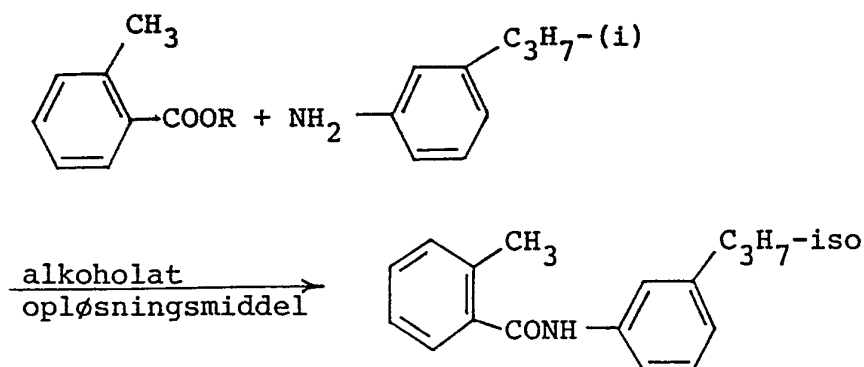
Efter omsætningen behandledes reaktionsblandingen ifølge fremgangsmåden ifølge eksempel 1 til opnåelse af 25,0 g (udbytte 92,9%) hvide nåle af 4'-methoxy-2-methylbenzanilid (smp. 149 til 149,5°C).

Eksempel 4

Ved samme fremgangsmåde som den i eksempel 3 beskrevne omsættes forskellige alkyl-2-methylbenzoater med m-iso-propylanilin under tilstedeværelse af forskellige alkoholater og forskellige opløsningsmidler til opnåelse af 3'-iso-propyl-2-methylbenzanilid.

De opnåede resultater er anført i tabel 2.

Tabel 2



Forsøg nr.	R	alkoholat	opløsningsmiddel	Udbytte %
4-1	C ₂ H ₅	NaOC ₃ H ₇ -n	n-propylbenzen	93,4
4-2	C ₃ H ₇ -n	NaOC ₂ H ₅	p-cymen	95,2
4-3	C ₃ H ₇ -iso	NaOC ₂ H ₅	ethyltoluen	97,4
4-4	C ₄ H ₉ -n	NaOC ₂ H ₅	mesitylen	96,3
4-5	C ₄ H ₉ -sec.	NaOC ₂ H ₅	di-n-butylether	95,0
4-6	C ₄ H ₉ -iso	NaOC ₂ H ₅	p-cymen	93,2
4-7	C ₄ H ₉ -tert	NaOC ₂ H ₅	di-n-amylether	94,6
4-8	C ₄ H ₉ -tert	KOC ₃ H ₇ -i	2,3-dichlorotoluen	97,0
4-101x)	CH ₃	NaOCH ₃	benzen	39,3
4-102x)	C ₂ H ₅	NaOC ₂ H ₅	benzen	31,4
4-103x)	C ₂ H ₅	NaOC ₂ H ₅	toluen	38,6
4-104x)	C ₂ H ₅	NaOC ₂ H ₅	DMF	10,2
4-105x)	C ₂ H ₅	NaOC ₂ H ₅	DMSO	24,3
4-106x)	C ₂ H ₅	NaOC ₂ H ₅	-	58,2

x) Sammenligningseksempler

Bemærkninger:

1. Ved sammenligningsforsøg nr. 4-101 og 102 udførtes reaktionen ved azeotrop afdestillering af den alkohol, som dannedes under reaktionsforløbet, sammen med opløsnings-
5 midlet benzen, under tilbagesvalingsbetingelser.

Ved sammenligningsforsøg nr. 4-101 dannedes N-methyl-3'-iso-propyl-2-methylbenzanilid i en mængde på ca. 30% som biprodukt, medens der intet biprodukt dannedes ved sammenligningsforsøg nr. 4-102.

- 10 2. Ved sammenligningsforsøg nr. 4-103 udførtes reaktionen ved azeotrop afdestillering af den ethylalkohol, som dannedes under reaktionsforløbet, sammen med opløsningsmidlet toluen, under tilbagesvalingsbetingelser.

3. Ved sammenligningsforsøg nr. 4-104 og 105 udførtes
15 reaktionen ved 130°C , og formamidin dannedes som biprodukt.

4. Ved sammenligningsforsøg nr. 4-106 udførtes reaktionen ved 170°C uden at anvende noget som helst opløsningsmiddel. En lille mængde polymer dannedes som biprodukt.

20

Eksempel 5

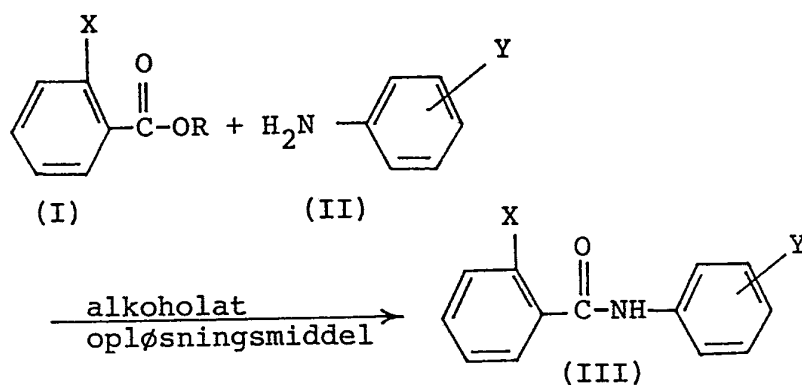
Ved anvendelse af samme fremgangsmåde som den i eksempel 1 beskrevne gennemførtes reaktionerne under anvendelse af forskellige alkyl-2-substituerede benzoater
25 og forskellige aniliner under tilstedeværelse af forskellige alkoholater og forskellige opløsningsmidler til fremstilling af de tilsvarende 2-substituerede benzanilider.

De opnåede resultater er anført i tabel 3.

30

35

Tabel 3



Reaktionsbetingelser:

For-søg nr.	Benzoat (I)	Anilin (II)	Alkoholat (mængde)	Opløsningsmiddel	Reaktions-temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
5-1	X= CH_3 R= C_2H_5 18,1 g (0,11 mol)	Y=H 9,3 g (0,1 mol)	NaOC_2H_5 (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-2	X= C_2H_5 R= C_4H_9 -(iso) 22,7 g (0,11 mol)	Y=H 9,3 g (0,1 mol)	NaOC_2H_5 (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-cymen	150

Tabel 3 (fortsat)

For-søg nr.	Benzoat (I)	Anilin (II)	Alkoholat (mængde)	Opløsningsmiddel	Reaktions-temperatur (°C)
5-3	X=C ₃ H ₇ -(iso) R=C ₄ H ₉ -(tert) 24,2 g (0,11 mol)	Y=H 9,3 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-4	X=CH ₃ R=n-C ₃ H ₇ 19,6 g (0,11 mol)	Y=OCH ₃ i meta 12,3 g (0,1 mol)	NaOC ₃ H ₇ (20%) 45,1 g (0,11 mol)	o-cymen	150
5-5	X=CH ₃ R=C ₄ H ₉ -(sec.) 21,1 g (0,11 mol)	Y=OC ₃ H ₇ i para 15,1 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-6	X=CH ₃ R=C ₃ H ₇ -(iso) 22,7 g (0,11 mol)	Y=OC ₄ H ₉ -(sec.) i meta 16,5 g (0,1 mol)	NaOi-C ₃ H ₇ (10%) 90,3 g (0,11 mol)	p-cymen	150
5-7	X=CH ₃ R=C ₂ H ₅ 18,1 g (0,11 mol)	Y=OC ₄ H ₉ -(n) i meta 16,5 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	chloro-benzen	125
5-8	X=CH ₃ R=C ₂ H ₅ 18,1 g (0,11 mol)	Y=OC ₅ H ₁₁ -(sec.) i meta 17,9 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	ethyl-benzen	130

Tabel 3 (fortsat)

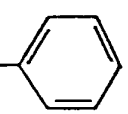
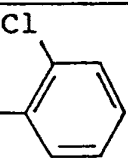
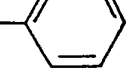
For-søg nr.	Benzoat (I)	Anilin (II)	Alkoholat (mængde)	Opløsningsmiddel	Reaktions-temperatur (°C)
5-9	X=CH ₃ R=C ₂ H ₅ 18,1 g (0,11 mol)	Y=OCH ₂ ·Ph i meta 19,9 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	mesitylen	150
5-10	X=CH ₃ R=C ₂ H ₅ 20,3 g (0,11 mol)	Y=OCH ₂ PhCl-(o) i meta 15,1 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	chlor-benzen	125
5-11	X=Cl R=C ₂ H ₅ 20,3 g (0,11 mol)	Y=C ₃ H ₇ -(iso) i meta 15,1 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-12	X=Br R=n-C ₃ H ₇ 31,9 g (0,11 mol)	Y=OC ₂ H ₅ i meta 13,7 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-13	X=I R=C ₂ H ₅ 30,4 g (0,11 mol)	Y=C ₃ H ₇ -(iso) i meta 13,5 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-14	X=I R=C ₂ H ₅ 30,4 g (0,11 mol)	Y=OC ₄ H ₉ -(sec.) i meta 16,5 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-15	X=I R=C ₃ H ₇ -(n) 31,9 g (0,11 mol)	Y=H 9,3 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	cumen	140

Tabel 3 (fortsat)

For-søg nr.	Benzoat (I)	Anilin (II)	Alkoholat (mængde)	Opløsningsmiddel	Reaktions-temperatur (°C)
5-16	X=CH ₃ R=C ₂ H ₅ 18,1 g (0,11 mol)	Y=CH ₃ i meta 10,7 g (0,1 mol)	NaOC ₂ H ₅ (20%) 37,4 g (0,11 mol)	p-xylen	130
5-17	X=CH ₃ R=C ₃ H ₇ -(iso) 19,6 g (0,11 mol)	Y=C ₃ H ₇ -(iso) i meta 13,5 g (0,1 mol)	NaOC ₃ H ₇ -(iso) (10%) 90,3 g (0,11 mol)	ethyl-benzen	130

Produkter (III)

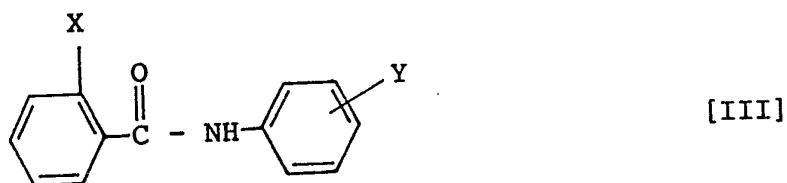
For-søg nr.	Produkt	Mængde (g)	Udbytte (%)	Smeltepunkt (°C)	Krystaller
5-1	X = CH ₃ Y = H	19,5	92,4	125-126	hvidt pulver
5-2	X = C ₂ H ₅ Y = H	20,4	90,7	141-142	hvidt pulver
5-3	X = C ₃ H ₇ -(iso) Y = H	20,3	84,9	135-136	hvidt pulver
5-4	X = CH ₃ Y = OCH ₃ i meta	22,3	92,1	74-75	hvidt prisme
5-5	X = CH ₃ Y = OC ₃ H ₇ i para	25,7	95,5	151-152	hvidt pulver
5-6	X = CH ₃ Y = C ₄ H ₉ -(sec.) i meta	26,3	92,9	75-77	hvide nåle
5-7	X = CH ₃ Y = OC ₄ H ₉ -(n) i meta	27,4	96,8	87	grå nåle

For-søg nr.	Produkt	Mængde (g)	Udbytte (%)	Smeltepunkt (°C)	Krystaller
5-8	X = CH ₃ Y = OC ₅ H ₁₁ -(sec.) i meta	27,7	93,3	70-73	blegt brune
5-9	X = CH ₃ Y = OCH ₂ -  i meta	28,3	89,3	114-115	hvide nåle
5-10	X = CH ₃  Y = OCH ₂ -  i meta	31,0	88,1	115-116	hvide nåle
5-11	X = Cl Y = OC ₃ H ₇ -(iso) i meta	26,9	92,8	kogepunkt 173-175°C/ 0,007 mm Hg	bleg gul olie
5-12	X = Br Y = OC ₂ H ₅ i meta	29,2	91,3	114-115	hvide nåle
5-13	X = I Y = C ₃ H ₇ -(iso) i meta	35,2	96,5	112-113	bleg brun fast
5-14	X = I Y = OC ₄ H ₉ -(sec.) i meta	36,0	91,1	86-87	hvide nåle
5-15	X = I Y = H	29,1	90,1	144-145	hvide nåle
5-16	X = CH ₃ Y = CH ₃ i meta	20,9	92,9	138	hvide nåle
5-17	X = CH ₃ Y = C ₃ H ₇ -(iso) i meta	23,9	94,5	70-71	hvide nåle

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et 2-substitueret benzanilid med den almene formel:

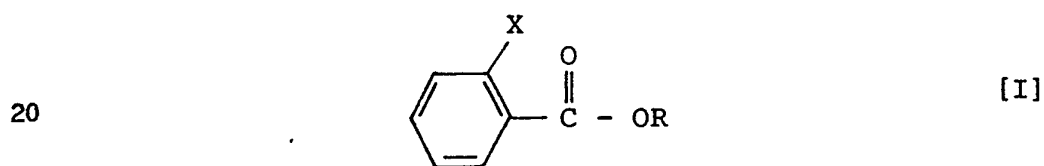
5



10

hvor X betegner et halogenatom eller en lavere alkylgruppe, og Y betegner et hydrogenatom, en alkyl-, alkoxy-, alkenyloxy-, alkynyloxy-, benzyloxy- eller halogenbenzyloxygruppe, ved hvilken fremgangsmåde et o-substitueret alkylbenzoat med den almene formel:

15



20

hvor X har den ovenfor angivne betydning, og R betegner en alkylgruppe, omsættes med anilin med den almene formel:

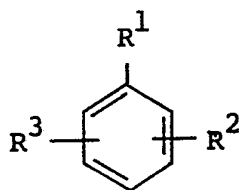
25



30

hvor Y har den ovenfor angivne betydning, i nærværelse af et C₂₋₄ alkoholat af et alkali- eller jordalkalimetal som katalysator og et organisk opløsningsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at en blanding af anilinforbindelsen, C₂₋₄ alkoholatet af alkali- eller jordalkalimetallet og et opløsningsmiddel, som ikke er azeotrop destillerbart med den ved reaktionen dannede alkohol, og med den almene formel:

35



5

hvor R^1 betegner en alkylgruppe med 1-5 carbonatomer eller et chloratom, og R^2 og R^3 betegner et hydrogenatom, et chloratom eller en methylgruppe, eller et opløsningsmiddel
10 med den almene formel:



hvor R^4 og R^5 betegner en n- eller iso-butyl- eller en
15 C_{5-6} -alkylgruppe, med undtagelse af toluen, opvarmes og derved omsættes med det o-substituerede alkylbenzoat, i hvilket R betegner en C_{2-4} -alkylgruppe.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at fra en blanding af opløsningsmidlet,
20 anilinforbindelsen og en opløsning af alkoholatet i den tilsvarende alkohol afdestilleres alkoholen ved en temperatur på fra 80-90°C, og derpå omsættes blandingen med det o-substituerede alkylbenzoat ved en temperatur på fra 125-150°C.

25

30

35