

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11)

190709

Bejelentés napja: (22) 1983.02.04. (21) (399/83)

Elsőbbsége: (32) 1982.02.05.
(31) (82 02021)
(33) Franciaország

Közzététel napja: (41) (42) 1984.05.28.

Megjelent: (45) 1988.08.01.

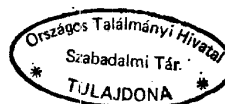
Nemzetközi osztályozás:

(51) NSZO:

C 07 C 87/60.

C 07 C 85/24

C 07 C 93/14



Feltalálók: (72)
Cordier Georges,
Francheville,
Franciaország

Szabadalmas: (73)
Rhône-Poulenc Agrochimie,
Lyon,
Franciaország

(54) ELJÁRÁS M-HALOGÉNEZETT ANILINSZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

1

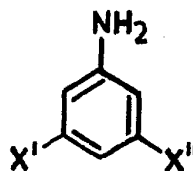
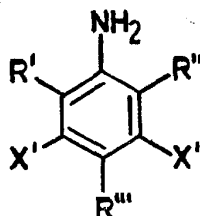
(57) KIVONAT

A (II) általános képletű m-halogénezett anilinszármazékok

- a képletben
- X' és X'' közül az egyik jelentése halogénatom, a másik jelentése halogénatom vagy hidrogénatom - olyan anilinszármazékokból állíthatók elő, amelyeknek (I) általános képletében:
- X' és X'' halogénatom és X' és X'' szubsztituensek egyike hidrogénatom is lehet; és
- R', R'', és R''' halogénatom és az R', R'' és R''' szubsztituensek közül legfeljebb kettő hidrogénatomot is jelenthet.

Polyékony, vízmentes, szerves fázisban, 90-300 °C hőmérsékleten, nyomás alatt, az (I) általános képletű anilinszármazéokra

- a képletben
X' X'', R', R'' és R''' jelentése a megadott - vonatkoztatott 0,01-10 t% mennyiségű, a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó nemesfém-katalizátor jelenlétében és protonsav vagy protonsavat szabaddá tevő vegyület jelenlétében hidrogénezik. A reakciót mono-, di-, vagy triklór benzol oldószerben, 5-50 bar nyomáson folytatják le.



190709

A találmány tárgya eljárás m-halogénezett anilin-származékok előállítására. Az m-halogénezett anilinszármazékok fontos közbenső termékek különösen növényvédőszerke hatóanyagainak előállításánál.

A 2 198 531. számú francia szabadalmi leírásból ismert m-halogénezett klór-anilin-származékok előállítása poliklór-anilin-származékokból hidrogénnel nyomás alatt nemesfém-katalizátor jelenlétében. Ebben az eljárásban nagy nyomást és nagy mennyiségű hidrogén-halogenidet kell alkalmazni, ez pedig számottevő korróziós problémát von maga után.

Feladatul tűztük ki olyan eljárás kidolgozását m-halogénezett anilinszármazékok előállítására, amellyel szelektíven és korróziós problémák nélkül lehet polihalogén-anilin-származékokat dehidrohalogénezzni.

A kitűzött feladatnak megfelelően a találmány tárgya eljárás olyan m-halogénezett anilinszármazékok előállítására, amelyeknek (II) általános képletében

X' és X'' közül az egyik jelentése halogénatom, a másik jelentése halogénatom vagy hidrogénatom,

a (I) általános képletű halogénezett anilinszármazékoknak

- a képletben

X' és X'' közül az egyik jelentése halogénatom, a másik jelentése halogénatom vagy hidrogénatom.

R', R'' és R''' jelentése halogénatom vagy közülük legfeljebb kettő hidrogénatom is lehet - folyékony, vízmentes, szerves fázisban 90-300 °C hőmérsékleten, nyomás alatt, a (I) általános képletű anilinszármazékokra

- a képletben

X', X'', R', R'' és R''' jelentése megadott-

vonatkoztatva 0,01-10 t% mennyiségű, a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó nemesfém katalizátor és protonsav vagy protonsavat szabadbá tevő vegyület jelenlétében végzett katalitikus hidrogénezéssel, oly módon, hogy a reakciót mono-, di vagy triklór-benzol oldószerben, 5-50 bar nyomáson folytatjuk le, a protonsavat és a (I) általános képletű anilinszármazékokat

- a képletben

X', X'', R', R'' és R''' jelentése megadott (1:100) és (10:1) közötti molarányban alkalmazzuk.

Protonsavként előnyösen halogéntartalmú protonsavat alkalmazunk. Halogéntartalmú protonsav alatt olyan vízmentes protonsavat értünk, amely halogénatomot - így klóratomot, előnyösen bróm- vagy jódatomot - tartalmaz.

A protonsavat adagolhatjuk a reakció megindulásakor olyan vegyület alakjában, amely a reakciókörülmények között protonsavat szabadít fel. Ilyen protonsavat felszabadító vegyületként előnyösen a savnak megfelelő halogéneket vagy a megfelelő alkálifém-

vagy kvaterner ammónium-halogenideket alkalmazzuk.

A folyékony, lényegében vízmentes vagy gázhalmazállapotú a reakcióelegyben oldódó 5 protonsavat illetve a protonsavat felszabadító vegyületet a protonsav minőségétől függően olyan mennyiségben visszük be, hogy annak a kiindulási halogénezett anilinszármazékhoz viszonyított molaránya (1:100) és (10:1) közötti, előnyösen (1:10) és (5:1) közötti legyen.

A találmány szerinti eljárást - eltekintve a nemesfém-katalizátortól - vízmentes, homogén fázisban folytatjuk le, ez a kiindulási anyagként alkalmazott polihalogénezett anilinszármazék klórozott benzol inert oldószeres vagy inert oldószerkelegyes oldata. A találmány szerinti eljárásban alkalmazhatók a reakciókörülmények között folyékony klór-benzolok, azaz mono-, di-, tri-, tetra- és pentaklór-benzol közül azok, amelyek szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotuk, azaz a monoklór-benzol, az 1,2-diklór-benzol, az 1,3-diklór-benzol, és az 1,2,4-triklór-benzol.

A reakciót általában 5 bar (abszolút nyomás) feletti nyomáson folytatjuk le. A nyomás szempontjából nincs kritikus felső határ, mégis gazdaságossági szempontok figyelembevételével 100 bar nyomás alatt, előnyösen 20 bar nyomáson dolgozunk.

A reakcióhőmérséklet 90-300 °C, előnyösen 160-230 °C. Magasabb hőmérsékletet is alkalmazhatunk, - bár így költségesebb az eljárás - mivel a vízmentes reakcióközeg csak nagyon kis mértékben korrozió és az alkalmazott oldószerke ilyen hőmérsékleten csak kis mértékben párolognak.

A találmány szerint alkalmazott katalizátor alapját képező nemesfém-katalizátorok a periódusos rendszer VIII. csoportjának a fémek, így ruténium, ródium, palládium, ozmium, irídium és platina, előnyösen palládium. A fémot bevihetjük fémalakban vagy vegyület formájában, de előnyösen fémalakban alkalmazzuk.

A katalizátort alkalmazhatjuk hordozóval vagy hordozó nélkül. Hordozóként minden, a reakcióközeggel és a savakkal szemben ellenálló hordozó alkalmazható. Ilyen például az aktív szén, az alumínium-oxid, a kovasav és a bárium-szulfát. Célszerűen aktív szenet alkalmazunk. A katalizátort és a megfelelő hordozót előnyösen finoman elosztott állapotban alkalmazzuk; megfelelő a 100 m²/g fajlagos felület.

A katalizátor mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a katalizátor nemesfémjének a mennyisége a kezelt (I) általános képletű vegyületnek - a képletben X', X'', R', R'' és R''' jelentése a már megadott - 0,01-10 t%-a legyen.

A találmány szerint kiindulási vegyületként előnyösen 2,3 diklór-anilint, 2,5-diklór-anilint vagy 3,4-diklór-anilint alkalmazunk.

A találmány szerinti előállított, m-helyzetben helyettesített klórszubsztituált anilinszármazékok közé tartozik előnyösen az m-klór-anilint és a 3,5-diklór-anilint.

A találmány szerinti eljárást mind folyamatosan mind szakaszosan megvalósíthatjuk. A reakció befejeztével a katalizátort szükség esetén szűréssel vagy ezzel egyenértékű módon, például centrifugálással távolíthatjuk el. A kapott m-halogénezett anilinszármazékok tetszés szerinti módon, például oldószeres extrahálással és/vagy desztillálással választjuk el.

A találmány szerinti eljárás különösen előnyös, mivel így az m-halogénezett anilinszármazékok mérsékelt hőmérsékleten és nyomáson, korróziós problémák és anyagvesztés nélkül, kiváló szelektivitással állíthatók elő.

A következő példák a találmányunkat mutatják be bárminemű korlátozás nélkül.

1. példa

125 ml-es rozsdamentes autoklávba a következő anyagokat mérjük be:
 $4 \cdot 10^{-3}$ mól 3,4,5-triklór-anilint
 20 ml 1,2,4-triklór-benzol és
 0,2 g katalizátor (1300 m²/g fajlagos felületű aktív szénre lecsapott palládium, amelynek palládiumtartalma 5 t%).

Az autoklávban nitrogén, majd hidrogén átfúvatásával eltávolítjuk az oxigént. Az előtartályba, amely a vízmentes hidrogén-kloridot tartalmazza nyomás alatt, beviszünk $4 \cdot 10^{-3}$ mól hidrogén-kloridot és az autoklávban szobahőmérsékleten a nyomást hidrogéngázzal 9 barra emeljük. A hőmérsékletet 210 °C-ra emeljük és a reakciót 6 órán át folytatjuk ezen a hőmérsékleten. Ennek során a nyomás 15 barra emelkedik.

Az autoklávot lehűtjük és kifűjtatjuk, majd leengedjük a reakcióelegyet. A reakcióelegyet vízzel kezeljük, amely annyi nátrium-hidroxidot tartalmaz, hogy az összes hidrogén-kloridot (oldott vagy a poliklór-anilinhez kötött) semlegesítse.

A reakcióelegyet a katalizátor leszűrése után vízzel és triklór-benzollal mossuk.

A szerves fázist kromatográfiásan ellenőrizzük.

A megadott körülmények között megállapítható, hogy a 3,4,5-triklór-anilint gyakorlatilag 100%-ban átalakul a 3,5-diklór-anilint kitermelése 96,5%. Ezen kívül még 3,5% 3-klór-anilint képződik. Az oldószer dehidroklórozási foka az oldószerre vonatkoztatva 0,16 mól% HCl.

2. példa

Az 1. példában leírtakkal azonosan dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy a hidro-

gengáz nyomása 20 bar szobahőmérsékleten és 35 bar 210 °C hőmérsékleten.

A 3,4,5-triklór-anilint 100%-os átalakításánál a 3,5-diklór-anilint kitermelése 97,9 t%, a 3-klór-anilint kitermelése 2,1 t%. Az oldószer dehidroklórozási foka 0,16 t%.

3. példa

Az 1. példában leírtakkal azonos módon dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy $4 \cdot 10^{-2}$ mól vízmentes HCl-t mérünk be és hidrogengáz nyomása 23 bar (szobahőmérsékleten), azaz mintegy 40 bar 210 °C hőmérsékleten. A 3,4,5-triklór-anilint átalakulása 100%-os, a 3,5-diklór-anilint kitermelése 99%, az m-klór-anilint kitermelése 1 t%. Az oldószer dehidroklórozási foka 0,06%.

4. példa

A 2. példában leírtakkal azonos módon dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy 3,4,5-triklór-anilint helyett 2,3,4,5-tetraklór-anilint és 0,2 g palládium-katalizátort helyett 0,4 g ugyanolyan, 5 t% palládiumtartalmú katalizátort alkalmazunk.

A 2. példában megadott körülmények között 10 órás konvertálás után a 2,3,4,5-tetraklór-anilint 100%-ban átalakul. A 3,5-diklór-anilint kitermelése 98,5 t%, a 3-klór-anilint kitermelése 1,5 t%. Az oldószer dehidroklórozási foka 0,06%.

5. példa

Az 1. példában leírtakkal azonosan dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy a következő komponenseket mérjük be
 $4,0 \cdot 10^{-3}$ mól 3,4,5-triklór-anilint,
 20 ml 1,2,4-triklór-benzol,
 0,2 g katalizátor (5 t% palládium aktív szénen) és
 $5,0 \cdot 10^{-5}$ g-atom vízmentes jód.

További hidrogén-klorid bevitelle nélkül az autokláv nyomását hidrogéngázzal 5 barra állítjuk be (szobahőmérsékleten), ez 210 °C hőmérsékleten 9 bar nyomást jelent.

A reakciót 8 órán át folytatjuk 210 °C hőmérsékleten, így a kiindulási anyag 94,6%-ban átalakul. A 3,5-diklór-anilint kitermelése a bevitt 3,4,5-triklór-anilintre vonatkoztatva 96,8 t%.

Az oldószer dehidroklórozási foka 0,02%.

6. példa

Az 5. példában leírtakkal azonos módon dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy $5 \cdot 10^{-3}$ g-atom jódot alkalmazunk.

A reakciót 7 órán át folytatjuk 210 °C hőmérsékleten, ennek során a 3,4,5-triklór-anilin teljesen átalakul. A 3,5-diklór-anilin kitermelése 98,8 t%, az oldószer dehidroklórozása nem lép fel.

7. példa

Az 1. példában leírtakkal azonos módon 10 dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy 3,4,5-triklór-anilin helyett 2,3,5,6-tetraklór-anilint alkalmazunk.

Az autoklávba a következő komponenseket mérjük be:

4,0-10⁻³ mól 2,3,5,6-tetraklór-anilin, 0,25 g katalizátor (5 t% palládium aktív szénen),

20 ml 1,2,4-triklór-benzol és 6,2-10⁻³ mól vízmentes hidrogén-jodid.

Az autoklávban a hidrogéngáz nyomását szobahőmérsékleten 6 barra állítjuk be, majd ezt követően a reakciót 10 órán át folytatjuk 210 °C hőmérsékleten; ezen a hőmérsékleten a nyomás 11 barra nő meg.

A reakcióelegyet az 1. példában leírtakkal azonos módon kezeljük és analizáljuk.

A 2,3,5,6-tetraklór-anilin teljes átalakulásánál a 3,5-diklór-anilin kitermelése 99,9%.

Az oldószer dehidroklórozási foka 0,05%.

8. példa

A 7. példában leírtakkal azonos módon 35 dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy 6,2-10⁻³ mól hidrogén-jodid helyett 16,0-10⁻³ mól hidrogén-jodidot alkalmazunk.

Azonos reakciókörülmények között 2 órás átalakítás után a 2,3,5,6-tetraklór-anilin 98,5%-ban alakul át. A 3,5-diklór-anilin kitermelése a bevitt 2,3,5,6-tetraklór-anilinre vonatkoztatva 98,5t%.

Az oldószer dehidroklórozási foka 0,1%.

9. példa

Az 1. példában leírtakkal azonos módon 50 dolgozunk, 250 ml-es rozsdamentes autoklávot alkalmazunk és ebbe a következő anyagokat mérjük be:

0,0125 mól 3,4,5-triklór-anilin,

20 ml 1,2,4-triklór-benzol,

0,1 g katalizátor (5 t% palládium aktív szénen) és

8-10⁻³ mól vízmentes hidrogén-bromid.

A hidrogéngáz nyomása szobahőmérsékleten 5 bar, ez 210 °C hőmérsékleten 9 bar-nak felel meg.

A reakciót 5 órán át folytatjuk 210 °C hőmérsékleten, ennek során a 3,4,5-triklór-anilin teljesen átalakul. A 3,5-diklór-anilin kitermelése 99 t%. Az oldószer dehidroklórozása nem lép fel.

10. példa

A 9. példában leírtakkal azonosan dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy a 3,4,5-triklór-anilin helyett 3,4-diklór-anilint alkalmazunk.

Azonos reakciókörülmények között 7 óra után a 3,4-diklór-anilin 100%-ban átalakul, a 3-klór-anilin kitermelése 100 t%.

Az oldószer dehidroklórozási foka 0,09%.

11. példa

A 9. példában leírtakkal azonosan dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy a 3,4,5-triklór-anilin helyett 2,3-diklór-anilint alkalmazunk.

Azonos reakciókörülmények között 28 órás reakció után a 2,3-diklór-anilin 100%-ban átalakul, a 3-klór-anilin kitermelése 100 t%.

Az oldószer dehidroklórozási foka 0,09%.

12. példa

A 9. példában leírtakkal azonosan dolgozunk, azzal az eltéréssel, hogy a 3,4,5-triklór-anilin helyett 2,4,5-triklór-anilint alkalmazunk és 0,1 g katalizátor helyett 0,5 g ugyanolyan katalizátort használunk.

Azonos körülmények között 10 órás reakció után a 2,4,5-triklór-anilin és a közben-ső termékek (2,5-diklór-, 2,3-diklór-, 3,4-diklór-anilin) teljesen átalakulnak, a 3-klór-anilin kitermelése 100 t%.

13. példa

225 ml-es rozsdamentes autoklávba a következő anyagokat mérjük be
1-10⁻³ mól 3,4,5-triklór-anilin,
40 ml 1,2,4-triklór-benzol és
0,8 g katalizátor (1300 m²/g fajlagos felületű aktív szénre felvitt palládium, palládiumtartalma 5 t%)

A továbbiakban az 1. példában leírtak szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy 2-10⁻³ mól hidrogén-kloridot viszünk be és a reakcióelegyet keverés közben 10 órán át 160 °C hőmérsékleten tartjuk.

Ilyen reakciókörülmények között a 3,4,5-triklór-anilin 100%-ban átalakul, a 3,5-diklór-anilin kitermelése 96,5 t%. Ezen kívül 2 t% 3-klór-anilint kapunk.

14. példa

225 ml-es rozsdamentes autoklávba a következő anyagokat mérjük be:

0,028 mól 2,3-diklór-anilin,

65 0,012 mól 1,2-diklór-anilin,

40 ml 1,2-diklór-benzol,
0,45 ml olyan oldat, amely 0,77 mól hidrogén-
kloridot tartalmaz a megadott 1,2-diklór-ben-
zolban (0,35.10⁻³ mól hidrogén-jodidnak felel
meg) és
0,32 g katalizátor, azonos a 13. példa szerinti
katalizátorral.

Az autoklávba szobahőmérsékleten 5 bar
nyomásig hidrogéngázt vezetünk be, majd
206 °C-ra melegítjük. Egyensúlyban az össz- 10
nyomás 12 bar. A reakciót 15,5 órán át foly-
tatjuk.

Az autoklávot lehűtjük és kifűjtjük. Az
eltávolított reakcióelegyet vizes, 10 m nátri-
um-hidroxid-oldattal hidrolizáljuk illetve sem- 15
legesítjük, majd a szerves fázist gázkroma-
tográfiásan elemezzük.

Ilyen körülmények között megállapítható,
hogy a 3,4-diklór-anilin 100%-ban átalakul, a
2,3-diklór-anilin kitermelése 62 t%. A 3-klór- 20
-anilin kitermelése a bevitt diklór-anilinre
vonatkoztatva 99,9 t%.

15. példa

A 10. példa szerinti eljárást ismételjük
meg, azzal az eltéréssel, hogy oldószerként
1,2,4-triklór-benzol helyett toluolt alkalma- 30
zunk. A reakcióban kapott 3-klór-anilin ki-
termelése a kiindulási 3,4-diklór-anilinre vo-
natkoztatva 7 t%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás olyan m-halogénezett anilin-

2 db rajz

származékok előállítására, amelyeknek (II) ál-
talanos képletében

X' és X'' közül az egyik

jelentése halogénatom, a másik jelentése
halogénatom vagy hidrogénatom,
a (I) általános képletű halogénezett anilin-
származékoknak

- a képletben

X' és X'' közül az egyik jelentése halogén-
atom, a másik jelentése halogénatom
vagy hidrogénatom;

R', R'' és R''' jelentése halogénatom vagy
közülük legfeljebb kettő hidrogénatom is le-
het - folyékony, vízmentes, szerves fázisban,
90-300 °C hőmérsékleten, nyomás alatt, a (I)
általános képletű anilinszármazékokra vonatkoz-
tatva

- a képletben X', X'', R', R'' és R''' je-
lentése a tárgyi körben megadott - 0,01-
-10 t% mennyiségű, a periódusos rendszer
VIII. csoportjába tartozó nemesfém katalizá-
tor és protonsav vagy protonsavat szabaddá
tevő vegyület jelenlétében végzett kataliti-
kus hidrogénezésével, azzal jellemezve, hogy
a reakciót mono-, di- vagy triklór benzol ol-
dószerben, 5-50 bar nyomáson folytatjuk le.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal
jellemezve, hogy oldószerként 1,2-diklór-ben-
zolt alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljá-
rás, azzal jellemezve, hogy oldószerként
1,2,4-triklór-benzolt alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike sze-
rinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reak-
ciót 5-20 bar nyomáson folytatjuk le.

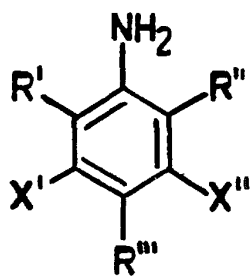
190709

Nemzetközi osztályozás:

C 27 C 87/60

C 07 C 85/24

C 07 C 93/14



(I)

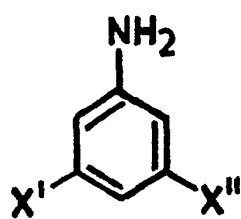
190709

Nemzetközi osztályozás:

C 27 C 87/60

C 07 C 85/24

C 07 C 93/14



(II)