



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 500 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 103/38

// A 01 N 37/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2104/80

㉔ Anmeldungsdatum: 18.03.1980

㉓ Priorität(en): 24.04.1979 HU NI 225

㉔ Patent erteilt: 31.01.1985

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.01.1985

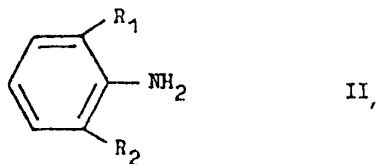
㉗ Inhaber:
Nitrokémia Ipartelep, Füzfőgyartelep (HU)
Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém (HU)
MTA Mezőgazdasági Kutató Intézet,
Martonvasar (HU)

㉘ Erfinder:
Domjan, Janos, Füzfőgyartelep (HU)
Husák, György, Balatonfüzfő (HU)
Kolonics, Zoltan, Balatonalmádi (HU)
Lendvai, László, Füzfőgyartelep (HU)
Pelyva, Jenő, Füzfőgyartelep (HU)
Sümege, Endre, Füzfőgyartelep (HU)
Tömördi, Elemér, Fertőszentmiklós (HU)
Györfi, Béla, Martonvasar (HU)
Szabo, László J., Martonvasar (HU)
Haas, Andras, Gyulafirató (HU)
Kovács, Miklós, Dr., Veszprém (HU)
Kulcsár, László, Veszprém (HU)
Nádasy, Miklós, Dr., Veszprém (HU)
Nagy, Balint, Dr., Veszprém (HU)
Vass, Andras, Dr., Veszprém (HU)
Vértesi, Ervin, Veszprém (HU)

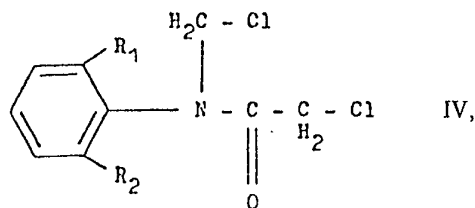
㉚ Vertreter:
Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E.
Sandmeier, Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden.**

⑤⑦ Die Umsetzung eines 2,6-Dialkylanilins der allgemeinen Formel



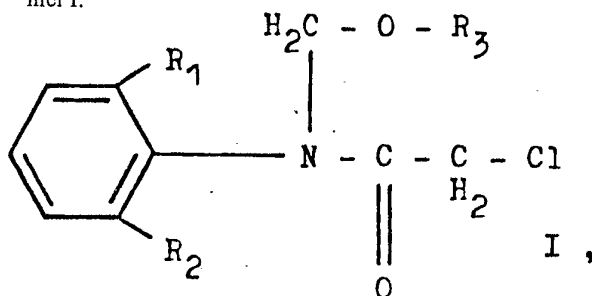
worin R₁ und R₂, die gleich oder verschieden sein können, für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, mit einer wässrigen Formaldehydlösung führt zum entsprechenden 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin. Letzteres wird zur Schiffschen Base dehydratisiert und mit Chloracetylchlorid versetzt. Die anschließende Umsetzung des entstandenen 2',6'-Dialkyl-N-(chloromethyl)-2-chloracetanilides der allgemeinen Formel



mit einem Alkohol der allgemeinen Formel

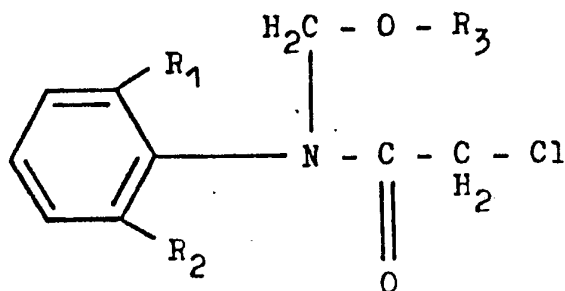


führt zu den herbizid wirksamen Verbindungen der Formel I.



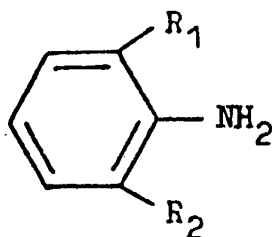
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden der allgemeinen Formel

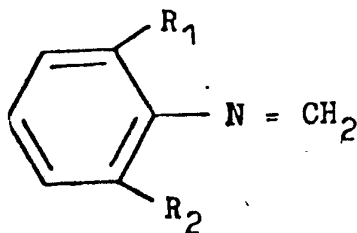


worin

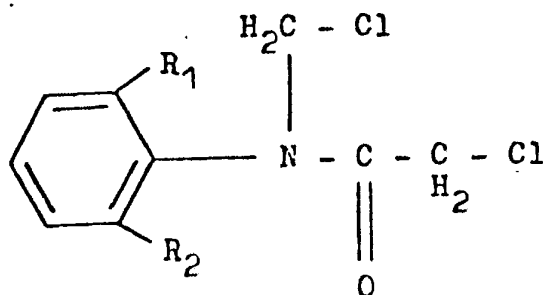
R_1 , R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sein können, für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, ausgehend von einem 2,6-Dialkylanilin der allgemeinen Formel



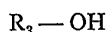
worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, über eine entsprechende Schiffssche Base der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, durch Umsetzen des 2,6-Dialkylanilines der allgemeinen Formel II in einem apolaren Lösungsmittelmedium bei erhöhten Temperaturen mit einer Formaldehydlösung im Überschuss, Umsetzen der Schiffsschen Base der allgemeinen Formel III mit Chloracetylchlorid im gleichen apolaren Lösungsmittelmedium zum entsprechenden 2',6'-Dialkyl-N-(chlormethyl)-2-chloracetyl-anilid der allgemeinen Formel

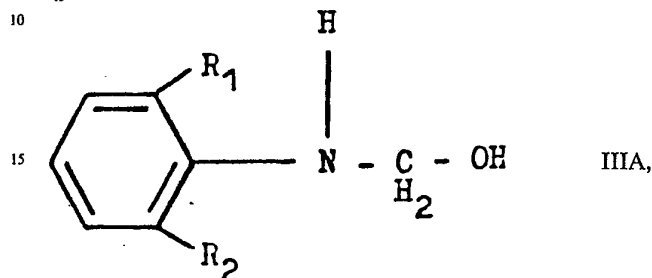


worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, und 1stufiges Umsetzen des letzteren im gleichen apolaren Lösungsmittelmedium mit einem Alkohol der allgemeinen Formel

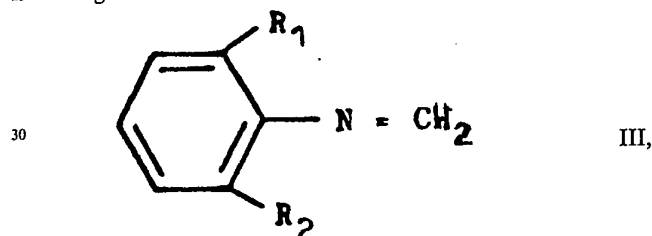


worin R_3 wie oben festgelegt ist, in einem zum Binden der gebildeten Salzsäure ausreichenden Überschuss ohne Zugabe

eines eigenen Säureacceptors sowie Abtrennen der organischen Phase, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung des 2,6-Dialkylanilines der allgemeinen Formel II mit einer wässrigen Formaldehydlösung in solcher Weise, dass man die wässrige Formaldehydlösung und das 2,6-Dialkylanilin der allgemeinen Formel II im Gegenstrom miteinander in Berührung bringt, bei einer Temperatur von 30 bis 80°C zum entsprechenden 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, durchführt und das im organischen Lösungsmittelmedium befindliche letztere bei einer Temperatur von mindestens 60°C von der wässrigen Formaldehydlösung abtrennt und zur Schiffsschen Base der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, dehydratisiert sowie die Umsetzung des 2',6'-Dialkyl-N-(chlormethyl)-2-chloracetanilides der allgemeinen Formel IV mit dem Alkohol der allgemeinen Formel V während ihrer ganzen Dauer bei einer Temperatur von 20 bis 40°C ohne Nacherhitzen bei erhöhter Temperatur 5 bis 8 Stunden lang durchführt und dem Reaktionsgemisch vor Abtrennung der organischen Phase Wasser zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilid aus der organischen Phase isoliert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das als Ausgangsstoff verwendete 2,6-Dialkylanilin in einer solchen Lösung im apolaren organischen Lösungsmittel, deren spezifisches Gewicht 0,90 bis 0,92 bei 20°C beträgt, einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als apolare Lösungsmittel mit Wasser azeotrope Gemische bildende aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol oder Xylol, verwendet.

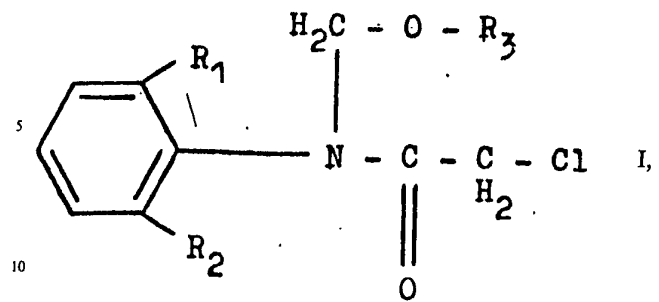
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abtrennung der wässrigen Formaldehydlösung vom im organischen Lösungsmittelmedium befindlichen 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin der allgemeinen Formel IIIA bei 60 bis 90°C durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Dehydratisieren des 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilines der allgemeinen Formel IIIA im organischen Lösungsmittelmedium durch bei oberhalb 90°C vorgenommene azeotrope Destillation durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung der Schiffsschen Base der allgemeinen Formel III mit dem Chloracetylchlorid bei Temperaturen von 20 bis 40°C durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Alkohol der allgemeinen Formel V in einer mindestens das 5fache der stöchiometrischen Menge betragenden Menge einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die das 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilid der allgemeinen Formel I enthaltende organische Phase säurefrei wäscht.



Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden der allgemeinen Formel

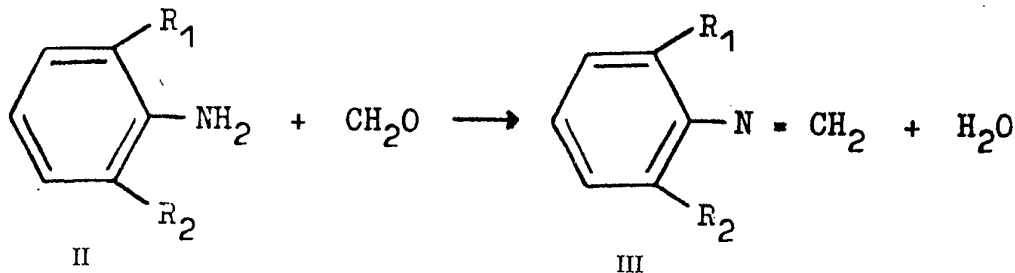
worin

R_1 , R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sein können, für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Diese Verbindungen sind Wirkstoffe mit ausgezeichneten phytotoxischen, insbesondere herbiziden, Eigenschaften und können daher im Pflanzenschutz verwendet werden.

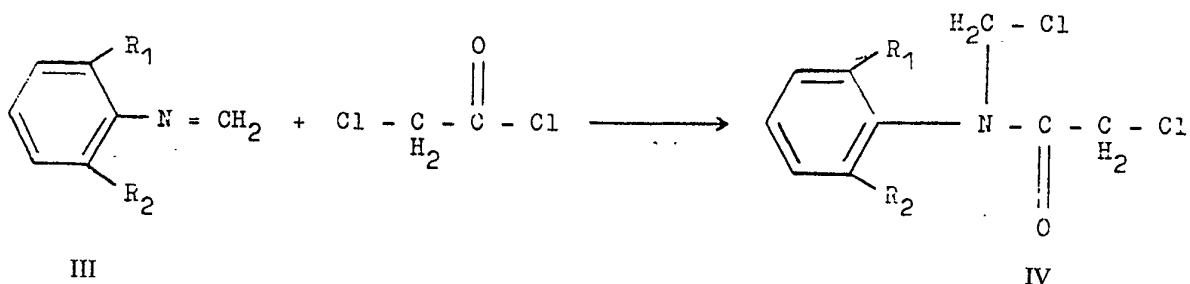
Es sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung dieser und ähnlicher Verbindungen, die zum Beispiel in den US-Patentschriften 3 547 620, 3 630 716, 3 875 228 und 3 637 847 sowie in der belgischen Patentschrift 862 413 beschrieben sind, bekannt. Bei den von Alkylanilinen ausgehenden bekannten Synthesen wird eine Verbesserung entweder des gesamten Herstellungsvorganges oder von einzelnen Teilstufen angestrebt. Die einzelnen grundlegenden Stufen der bekannten Verfahren sind wie folgt.

In der ersten Stufe wird aus dem Alkylanilin mit Formaldehyd beziehungsweise Paraformaldehyd oder Trioxymethylen im Überschuss, bezogen auf das Alkylanilin, die entsprechende Schiffsche Base hergestellt:



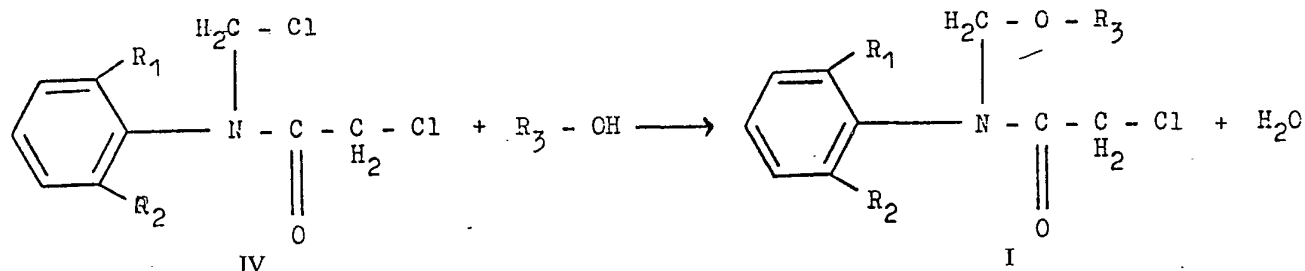
Bei der Herstellung der Schiffschen Base wird mit einer Lösung von Formaldehyd in organischen Lösungsmitteln gearbeitet, wobei verhältnismässig hohe Temperaturen angewandt werden. Statt einer Formaldehydlösung kann Paraformaldehyd oder Trioxymethylen, also oligomere Formen von Formaldehyd, ebenfalls im Überschuss, bezogen auf das Alkylanilin, in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 80°C steigend verwendet werden. Das gebildete Wasser wird während der Reaktion entfernt.

Die erhaltene Schiffsche Base (Azomethin) wird in der zweiten Stufe mit einem Halogenacylhalogenid zum entsprechenden N-(α -Halogenalkyl)-2-halogenacylanilid umgesetzt, es wird also zum Beispiel durch Umsetzung mit Chloracetylchlorid das N-(Chlormethyl)-2-chloracetanilid hergestellt:



Bei der Umsetzung der Schiffsschen Base mit dem Halogenacylhalogenid werden die einzelnen Reaktionsteilnehmer im allgemeinen im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt. Als Reaktionsmedium dienen organische Lösungsmittel, zum Beispiel aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Heptan, Benzol, Toluol oder Xylol. Die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe werden durch Abstreifen oder Destillieren entfernt. Nach gegebenenfalls erfolgreichem Waschen des Reaktionsgemisches mit Wasser kann dann das Produkt durch fraktionierte Destillation, selektive Extraktion oder Kristallisation gereinigt werden.

Zur Gewinnung des gewünschten Produktes wird zum Beispiel gemäss der deutschen Auslegeschrift 1 543 751 das erhaltene N-(α -Halogenalkyl)-2-halogenacylanilid ohne vorherige Reinigung in Gegenwart eines Säureacceptors mit einem wasserfreien Alkohol umgesetzt und dann das gewünschte Produkt abgetrennt:



Bei dieser Alkoholyse werden gemäss dieser Druckschrift und Jen US-Patentschriften 3 442 945, 3 547 620 und 3 875 228 als Säureacceptoren Alkalihydroxyde, Alkalicarbonat, tertiäre Amine beziehungsweise Metallalkoholate verwendet.

Auf die Nachteile der verschiedenen Verfahrensstufen der bekannten Synthesen wird im Patentschrifttum ausführlich eingegangen. Auch aufgrund von Reproduktionsversuchen kann festgestellt werden, dass die bei der Durchführung der einzelnen Verfahrensstufen sich zeigenden Schwierigkeiten die auf das Endprodukt der Verfahren bezogene Ausbeute, die Reinheit des Endproduktes und die Wirtschaftlichkeit der Verfahren entscheidend beeinflussen.

Die Verwendung von wässrigem Formaldehyd wird in der technischen beziehungsweise industriellen Praxis gemieden, weil die Entfernung des mit der wässrigen Formaldehydlösung eingebrachten Wassers durch azeotrope Destillation ausserordentlich zeit- und energieaufwendig wäre. Bei den mit Formaldehyd, Paraformaldehyd beziehungsweise Trioxymethylen in organischen Lösungsmitteln arbeitenden Verfahren des Standes der Technik sind aber die erhaltenen Produkte wegen der zu hohen Temperaturen und der insbesondere dadurch bedingten Reaktionsführung zu stark verunreinigt und die Ausbeuten an ihnen entsprechend gering.

Die Umsetzung der gebildeten Schiffsschen Base mit dem Halogenacylhalogenid wird im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen vorgenommen, da die Reaktion exotherm ist und das Reaktionsgemisch sich stark erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion ist jedoch zum Beispiel gemäss dem Beispiel 2 der US-Patentschrift 3 630 716 und dem Beispiel 4 der US-Patentschriften 3 442 945 und 3 547 620 ein nachträgliches Erhitzen zum Sieden erforderlich und deswegen wird das Reaktionsgemisch bei 90 bis 100°C einer Nachreaktion unterzogen. Das erhaltene Zwischenprodukt wird im allgemeinen durch Kristallisieren abgetrennt oder nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die Alkoholyse bei niedrigen Temperaturen begonnen und bei erhöhter Temperatur beendet.

Die Alkoholyse an sich kann ebenfalls die Quelle zahlreicher Nebenreaktionen und Verunreinigungen sein. Gemäss

der der Öffentlichkeit erst seit dem 28. Juni 1978 zugänglichen belgischen Patentschrift 862 413 ist die Reaktion gemäss dem damaligen Stand der Technik ohne Säureacceptoren nicht durchführbar. Der überwiegende Teil der als Säureacceptoren verwendeten Verbindungen bildet mit der entstehenden Halogenwasserstoffsäure im Reaktionsmedium unlösliche Niederschläge (zum Beispiel Ammoniumchlorid), diese Niederschläge müssen aber nachträglich aus dem System entfernt werden. Dies kann zum Beispiel durch Extrahieren mit Wasser erfolgen. In anderen Fällen wird das Reaktionsgemisch destilliert, die Beseitigung der entstandenen säurehaltigen Abwässer stellt jedoch wegen der Problematik der Umweltverschmutzung eine immer grössere Belastung dar. Es wurde versucht, die gebildete Salzsäure mit einem Methanolüberschuss durch Vakuumdestillation zu entfernen, dabei wird jedoch wegen der eintretenden thermischen Zersetzung die Ausbeute am Endprodukt geringer. Nach dem Verfahren der belgischen Patentschrift 862 413 wird zur Erhöhung der Ausbeute und Reinheit die Alkoholyse mehrstufig durchgeführt, wobei der Alkohol im Überschuss zweckmässig in einem Molverhältnis desselben zum 2',6'-Dialkyl-N-chlormethyl-2-chloracetanilid von etwa 2 bis 100 : 1, verwendet wird. Zwar ist in der genannten Druckschrift ein Temperaturbereich von -25 bis 125°C für die erste Stufe der Alkoholyse und ein Temperaturbereich von -25 bis 175°C für die zweite Stufe derselben angegeben, aus sämtlichen Beispielen geht jedoch hervor, dass in Wirklichkeit schon in der ersten Stufe bei einer Temperatur über 40°C gearbeitet und dann diese bei der zweiten Stufe auf 60 bis 65°C erhöht wird. Auch werden zur Entfernung der gebildeten Halogenwasserstoffsäure ohne Säureacceptor, meist mehrere, Trennstufen, durch welche das Reaktionsgemisch kontinuierlich durchströmen gelassen wird, verwendet. In der ersten Reaktionsstufe wird nämlich neben dem gewünschten Produkt ein Halogenwasserstoffsäure/Halogenalkyl-Komplex, wie Salzsäure/Chloralkyl-Komplex, der im Methanolüberschuss gelöst bleibt, erhalten. Die Lösung kann nach einer zweckmässigen Ausführungsform in einem Filmverdampfer bei einer Temperatur von etwa 100°C und unter einem Druck von 30 Torr destilliert und der als Zwischen-

produkt erhaltene Komplex in eine Methanolregenerierungsstufe geleitet werden. Für die Trennstufen ist allgemein die Anwendung einer Temperatur von 50 bis 175°C angegeben. In der zweiten Reaktionsstufe wird der nicht umgesetzte Ausgangsstoff, welcher im Falle der genannten zweckmässigen Ausführungsform aus dem Kopfprodukt des Filmverdampfers erhalten wird, mit weiterem Alkohol umgesetzt, eigentlich wird also die erste Reaktionsstufe wiederholt. Das erhaltene Endprodukt hat einen Reinheitsgrad von bis zu etwa 95%, es kann aber auch durch mehrmalige Destillationen nicht weiter gereinigt werden und wird mit diesem Reinheitsgrad als Herbizid verwendet. Wie bereits angedeutet wurde, geht aus der belgischen Patentschrift 862 413 hervor, dass ohne Säureacceptor die in der US-Patentschrift 3 442 945 beziehungsweise 3 547 620 beschriebene Alkoholyse des 2',6'-Dialkyl-N-(halogenmethyl)-2-halogenacetanilides auch mit einem bedeutenden Alkoholüberschuss schlecht verläuft.

Dies alles hat zur Folge, dass bei den bekannten Verfahren nur verhältnismässig niedrige Ausbeuten und Reinheiten der Produkte erzielt werden können.

So wird nach der US-Patentschrift 3 442 945 gemäss dessen Beispiel 1 bei der einzigen Stufe der Umsetzung von 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-chlormethyl-6'-methylacetanilid mit Methanol in Gegenwart von Trimethylamin schon nur eine Ausbeute von 65,8% der Theorie 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-methoxymethyl-6'-methylacetanilid erzielt und gemäss dessen Beispiel 4 bei den 2 Stufen der Umsetzungen von 2-tert. Butyl-6-methyl-N-methylenanilin mit Chloracetylchlorid und anschliessend mit n-Butanol in Gegenwart von Triäthylamin, also ohne Berücksichtigung der Herstellung des 2-tert. Butyl-6-methyl-N-methylenanilines nur eine Ausbeute von 50,1% der Theorie am noch dazu sehr unreinen N-Butoxymethyl-2'-tert. butyl-2-chlor-6'-methylacetanilid erhalten. Bei Kombination der Umsetzung von 2-tert. Butyl-6-methylphenylazomethin (2-tert. Butyl-6-methyl-N-methylenanilin) mit Chloracetylchlorid zu 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-chlormethyl-6'-methylacetanilid gemäss dem Beispiel 2 der US-Patentschrift 3 630 716 (Ausbeute: 92,8% der Theorie) mit der genannten Umsetzung des 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-chlormethyl-6'-methylacetanilides mit Methanol gemäss dem Beispiel 1 der US-Patentschrift 3 442 945 (Ausbeute: 65,8% der Theorie), also ohne Berücksichtigung der Herstellung des 2-tert. Butyl-6-methyl-N-methylenanilines, ergibt sich eine Ausbeute von 61,1% der Theorie. Beim Hineinkombinieren auch noch der Umsetzung von 2-tert. Butyl-6-methylanilin mit Trioxymethylen zum 2-tert. Butyl-6-methyl-N-methylenanilin gemäss dem Beispiel 36 der US-Patentschrift 3 630 716 (Ausbeute: 97,5% der Theorie unreines Produkt), wodurch erst das Verfahren zur Herstellung des 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-methoxymethyl-6'-methylacetanilides vollständig ist, ergibt sich eine Ausbeute von nur 59,6% der Theorie an noch dazu unreinem 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-methoxymethyl-6'-methylacetanilid, bezogen auf das 2-tert. Butyl-6-methylanilin. Analog ergibt sich durch Hineinkombinieren der Umsetzung von 2-tert. Butyl-6-methylanilin mit Trioxymethylen zum 2-tert. Butyl-6-methyl-N-methylenanilin gemäss dem Beispiel 36 der US-Patentschrift 3 630 716 (Ausbeute: 97,5% der Theorie unreines Produkt) in die genannten 2 Stufen der Herstellung von N-Butoxymethyl-2'-tert. butyl-2-chlor-6'-methylacetanilid gemäss dem Beispiel 4 der US-Patentschrift 3 442 945 eine Ausbeute von nur 48,9% der Theorie an noch dazu sehr unreinem N-Butoxymethyl-2'-tert. butyl-2-chlor-6'-methylacetanilid, bezogen auf das 2-tert. Butyl-6-methylanilin. Dass bei der Herstellung von anderen 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden die Ausbeuten noch geringer sind, geht daraus hervor, dass die Ausbeuten an den unreinen 2,6-Dialkyl-N-methylenanilinen bei der einzigen Stufe der Umsetzung des jeweiligen 2,6-Dialkylanilines mit

Trioxymethylen beziehungsweise Paraformaldehyd, bezogen auf das jeweilige 2,6-Dialkylanilin, in den übrigen Beispielen der US-Patentschrift 3 630 716 schlechter sind als im vorher erörterten Fall, und zwar im Beispiel 37 73,6% der Theorie 2-tert. Butyl-6-äthyl-N-methylenanilin, im Beispiel 40 59,6% der Theorie 2,6-Dimethyl-N-methylenanilin, im Beispiel 43 86,7% der Theorie 2-Isopropyl-6-methyl-N-methylenanilin, im Beispiel 44 93,7% der Theorie 2-Äthyl-6-methyl-N-methylenanilin und im Beispiel 46 31,5% der Theorie 2,6-Diäthyl-N-methylenanilin.

Beim Verfahren der belgischen Patentschrift 862 413 wird allein bei der Umsetzung von 2',6'-Diäthyl-2-chlor-N-chlormethylacetanilid mit Methanol im Falle von deren 1stufiger Durchführung gemäss deren Beispiel 11 eine Ausbeute von 94,4% der Theorie an sehr unreinem 2',6'-Diäthyl-2-chlor-N-(methoxymethyl)-acetanilid erzielt. Bei Kombination der Umsetzung von 2,6-Diäthyl-N-methylenanilin mit Paraformaldehyd zu 2,6-Diäthyl-N-methylenanilin gemäss dem Beispiel 46 der US-Patentschrift 3 630 716 mit der genannten Umsetzung des 2',6'-Diäthyl-2-chlor-N-chlormethylacetanilides mit Methanol gemäss dem Beispiel 11 der belgischen Patentschrift 862 413, also ohne Berücksichtigung der Umsetzung des 2,6-Diäthyl-N-methylenanilines mit Chloracetylchlorid zu 2',6'-Diäthyl-2-chlor-N-chlormethylacetanilid ergibt sich eine Ausbeute von $94,4 \times 0,315 = 29,7\%$ der Theorie am sehr unreinen 2',6'-Diäthyl-2-chlor-N-(methoxymethyl)-acetanilid. Durch Hineinkombinieren der Umsetzung des 2,6-Diäthyl-N-methylenanilines mit Chloracetylchlorid, wodurch erst das Verfahren vollständig ist, ergibt sich bei Zugrundelegung des die Umsetzung von 2-tert. Butyl-6-methylphenylazomethines mit Chloracetylchlorid zu 2'-tert. Butyl-2-chlor-N-chlormethyl-6'-methylacetanilid betreffenden Ausbeutewertes des Beispiels 2 der US-Patentschrift 3 630 716 von 92,8% der Theorie (beim die Umsetzung von näheren Substanzen betreffenden Beispiel 3 ist die Ausbeute nur 84,1% der Theorie) die Verminderung der Ausbeute auf 27,6% der Theorie. Analog errechnet sich die Ausbeute des Verfahrens am 2',6'-Diäthyl-2-chlor-N-(methoxymethyl)-acetanilid mit dem Beispiel 12 mit Durchführung der betreffenden Umsetzung und der zugehörigen Trennung jeweils in mehreren Stufen analog auch nur zu $99,4 \times 0,315 \times 0,928 = 29,1\%$ der Theorie.

Hinzukommt aber noch, dass, wie bereits erwähnt wurde, die nach dem Stand der Technik erhaltenen Produkte unrein sind, wenn nicht eine spezielle mit erheblichem zusätzlichem Aufwand verbundene mehrstufige Durchführung ein und derselben Umsetzung der N-(Chlormethyl)-2-chloracetanilide mit den Alkoholen mit zwischengeschalteten und anschliessenden mehrstufigen Trennarbeitsgängen erfolgt. So hat das nach dem Beispiel 11 der belgischen Patentschrift 862 413 nach 1stufiger Umsetzung des 2',6'-Diäthyl-N-chlormethyl-2-chloracetanilides mit Methanol erhaltene 2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilidprodukt die geringe Reinheit von nur 91% und selbst das nach dem Beispiel 2 der britischen Patentschrift 862 413 nach 2stufiger Umsetzung des 2',6'-Diäthyl-N-chlormethyl-2-chloracetanilides mit Äthanol mit zwischengeschaltetem Abdestillieren des letzteren erhaltene 2',6'-Diäthyl-N-(äthoxymethyl)-acetanilidprodukt die Reinheit von auch nur 92,8%. Auch die Reinheit der nach den übrigen Druckschriften erhaltenen 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilide ist niedrig. So geht aus dem die Beispiele 5 der US-Patentschriften 3 442 945 und 3 547 620 wiedergebenden Beispiel 8 der belgischen Patentschrift 862 413 hervor, dass das bei der Umsetzung des 2',6'-Diäthyl-N-chlormethyl-2-chloracetanilides mit Methanol erhaltene 2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilidprodukt die geringe Reinheit von nur 90,4% hat. Ferner geht aus dem Beispiel 9 der belgischen Patentschrift 862 413 hervor, dass durch die

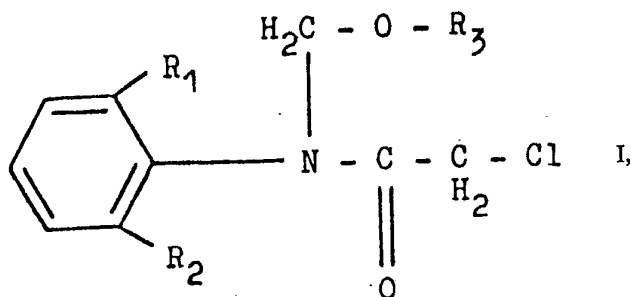
einzigste Abwandlung der Beispiele 5 der US-Patentschriften 3 442 945 und 3 547 620, dass der Säureacceptor weggelassen wird, die Reinheit des 2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilidproduktes auf 83,7% bei 5,5% nicht umgesetztem Ausgangsstoff und 7,5% Nebenprodukten sinkt.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxyalkyl)-2-halogenacetaniliden oder spezieller 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden bestehen 2 Möglichkeiten: Entweder werden die erforderlichen 3 Reaktionsstufen ohne Reinigung der Zwischenprodukte durchgeführt und dann wird das erhaltene Endprodukt gereinigt oder jedes Zwischenprodukt wird gereinigt. Bei beiden Verfahrensweisen wird die Ausbeute am Endprodukt verringert und die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren wegen des erhöhten Bedarfes an den Ausgangsstoffen beträchtlich herabgesetzt. Ausser dem erhöhten Bedarf an den Ausgangsstoffen ist zu berücksichtigen, mit welchen verfahrenstechnischen beziehungsweise technologischen Schwierigkeiten die Reinigung der Zwischenprodukte verbunden ist, denn diese sind wärmeempfindlich und neigen zu Zersetzung und Polymerisation. Wie aus der belgischen Patentschrift 862 413 hervorgeht, kann auch bei Reinigung der Zwischenprodukte ein grösserer Reinheitsgrad als 95% nicht erreicht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Behebung der Nachteile der bekannten Verfahren ein auch technisch beziehungsweise industriell gut durchführbares Verfahren zur Herstellung von 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden guter Qualität mit einer besseren Verfahrenstechnik beziehungsweise Technologie ohne Reinigung der Zwischenprodukte unter bedeutender Verminderung des notwendigen Aufwandes zu schaffen.

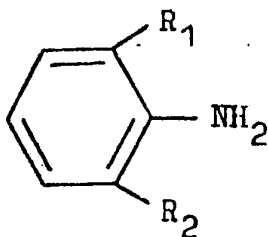
Das obige wurde überraschenderweise durch die Erfindung erreicht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden der allgemeinen Formel

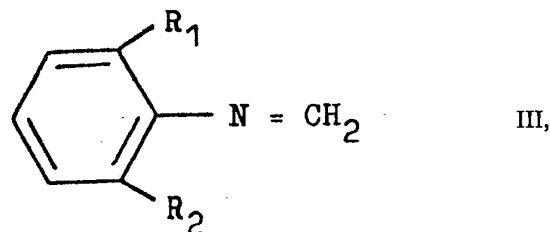


worin

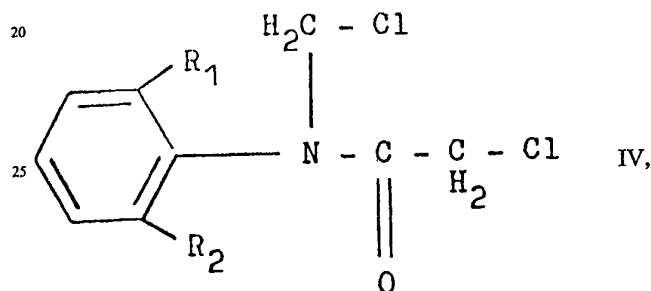
R_1 , R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sein können, für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, ausgehend von einem 2,6-Dialkylanilin der allgemeinen Formel



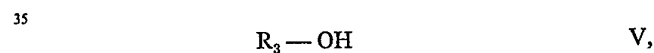
worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, über eine entsprechende Schiffsche Base der allgemeinen Formel



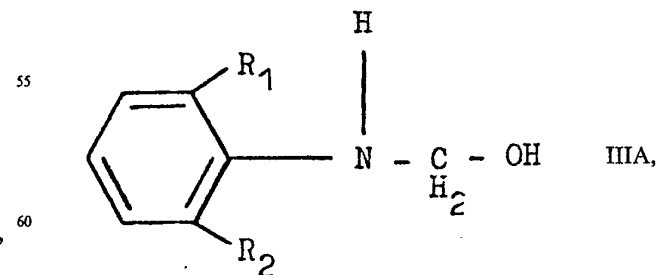
worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, durch Umsetzen des 2,6-Dialkylanilines der allgemeinen Formel II in einem apolaren Lösungsmittelmedium bei erhöhten Temperaturen mit einer Formaldehydlösung im Überschuss, Umsetzen der Schiffschen Base der allgemeinen Formel III mit Chloracetylchlorid im gleichen apolaren Lösungsmittelmedium zum entsprechenden 2',6'-Dialkyl-N-(chlormethyl)-2-chloracetanilid der allgemeinen Formel



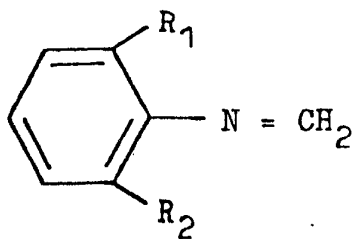
worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, und 1stufiges Umsetzen des letzteren im gleichen apolaren Lösungsmittelmedium mit einem Alkohol der allgemeinen Formel



worin R_3 wie oben festgelegt ist, in einem zum Binden der gebildeten Salzsäure ausreichenden Überschuss ohne Zugabe eines eigenen Säureacceptors sowie Abtrennen der organischen Phase und gegebenenfalls Isolieren des 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilides der allgemeinen Formel I aus der organischen Phase, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung des 2,6-Dialkylanilines der allgemeinen Formel II mit einer wässrigen Formaldehydlösung in solcher Weise, dass die wässrige Formaldehydlösung und das 2,6-Dialkylanilin der allgemeinen Formel II im Gegenstrom miteinander in Berührung gebracht werden, bei einer Temperatur von 30 bis 80°C zum entsprechenden 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, durchgeführt wird und das im organischen Lösungsmittelmedium befindliche letztere bei einer Temperatur von mindestens 60°C von der wässrigen Formaldehydlösung abgetrennt und zur Schiffschen Base der allgemeinen Formel



III,

worin R_1 und R_2 wie oben festgelegt sind, dehydratisiert wird sowie die Umsetzung des 2',6'-Dialkyl-N-(chloromethyl)-2-chloracetanilides der allgemeinen Formel IV mit dem Alkohol der allgemeinen Formel V während ihrer ganzen Dauer bei einer Temperatur von 20 bis 40°C ohne Nacherhitzen bei erhöhter Temperatur 5 bis 8 Stunden lang durchgeführt wird und dem Reaktionsgemisch vor Abtrennung der organischen Phase Wasser zugesetzt wird.

Vorzugsweise wird das als Ausgangsstoff verwendete 2,6-Dialkylanilin in einer solchen Lösung im apolaren organischen Lösungsmittel, deren spezifisches Gewicht 0,90 bis 0,92 (bei 20°C) beträgt, eingesetzt. Dadurch wird das Abtrennen von der wässrigen Phase erleichtert.

Es ist bevorzugt, als apolare Lösungsmittel mit Wasser azeotrope Gemische bildende aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol oder Xylol, zu verwenden.

Danach kann die Zugabe der wässrigen Formaldehydlösung erfolgen. Vorzugsweise wird eine 35 bis 40%ige wässrige Formaldehydlösung (Formalin) verwendet.

Es ist bevorzugt, die Abtrennung der wässrigen Formaldehydlösung vom im organischen Lösungsmittelmedium befindlichen 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin der allgemeinen Formel IIIA bei 60 bis 90°C durchzuführen.

Ferner wird vorzugsweise das Dehydratisieren des 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilines der allgemeinen Formel IIIA im organischen Lösungsmittelmedium durch bei oberhalb 90°C vorgenommene azeotrope Destillation durchgeführt.

Es ist auch bevorzugt, die Umsetzung der Schiffschen Base (des Azomethines) der allgemeinen Formel III mit dem Chloracetylchlorid bei Temperaturen von 20 bis 40°C durchzuführen.

Vorteilhaft wird der Alkohol der allgemeinen Formel V in einer mindestens das 5fache der stöchiometrischen Menge betragenden Menge eingesetzt. Zweckmässig wird nach dem nach dem Ablauf dieser Alkoholyse erfolgenden Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Abtrennen der das Endprodukt 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilid der allgemeinen Formel I enthaltenden organischen Phase diese säurefrei gewaschen.

Das erhaltene Endprodukt 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilid der allgemeinen Formel I kann in Lösung im Reaktionsmedium unmittelbar zur Zubereitung von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden, falls es erwünscht ist, kann jedoch das Endprodukt auch isoliert und dann erst zubereitet werden. Die Reinheit des nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Endproduktes entspricht den Anforderungen der Anwendung als Pflanzenschutzmittel, wobei der Reinheitsgrad mindestens 96% beträgt.

Das Zwischenprodukt der bekannten Verfahren enthält nicht umgesetzte Ausgangsstoffe, das heisst das 2,6-Dialkylanilin und Formaldehyd. Wenn dagegen nach den erfindungsgemässen Festlegungen die Umsetzung mit wässriger Formaldehydlösung bei der niedrigen Temperatur von 30 bis 80°C durch Leiten der wässrigen Formaldehydlösung und des 2,6-Dialkylanilines im Gegenstrom bis zur Bildung des 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilines der allgemeinen Formel IIIA durchgeführt und die wässrige Formaldehydlösung bei Temperaturen von 60 bis 90°C abgetrennt wird, verläuft die Reaktion vollständig und das Zwischenprodukt enthält weniger

als 1% Verunreinigungen. Die Entfernung des restlichen Wassers und das Dehydratisieren des 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilines der allgemeinen Formel IIIA ist durch einfache Phasentrennung und anschliessende azeotrope Destillation möglich. Die Abtrennung der wässrigen Formaldehydlösung vom das 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin enthaltenden organischen Lösungsmittelmedium ist aufgrund des Unterschiedes im spezifischen Gewicht der beiden Phasen möglich, da dieser Unterschied durch den Zusatz des Lösungsmittels sichergestellt wurde.

Gegenüber der Tatsache, dass nach dem Stand der Technik bei der Umsetzung des 2,6-Dialkylanilines mit dem Formaldehyd die Verwendung von wässrigen Formaldehydlösungen schlechthin gemieden wurde, ist es überraschend, dass erfindungsgemäss gerade mit wässrigen Formaldehydlösungen überlegene Ergebnisse erzielt werden, zumal erfindungsgemäss im Gegensatz zum Stand der Technik, nach welchem von Anfang an Temperaturen von etwa 80°C steigend angewandt werden, die eigentliche Umsetzung des 2,6-Dialkylanilines mit dem Formaldehyd bei den niedrigeren Temperaturen von 30 bis 80°C durchgeführt wird, bei welchen eine unvollständige Reaktion zu erwarten gewesen wäre, also die gegenteilige Feststellung der Erzielung einer 100%igen Ausbeute erst recht überraschend ist. Gegenüber der Erwartung aufgrund des Standes der Technik, dass die Abtrennung der wässrigen Formaldehydlösung sich sehr schwierig gestalten müsste, ist es überraschend, dass aufgrund der erfindungsgemäss festgelegten Temperaturen von 30 bis 80°C, die unter dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches liegen, in Kombination mit dem Arbeiten im Gegenstrom bei der Stufe der Umsetzung des 2,6-Dialkylanilines mit der wässrigen Formaldehydlösung trotz des Stattfindens der Reaktion im organischen Lösungsmittel der im Überschuss verwendete wässrige Formaldehyd vollständig abtrennbar ist, was die Erzielung des 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilinzwischenproduktes mit viel höherer Reinheit zur Folge hat. Es bilden sich nämlich 2 Phasen: In der oberen organischen Phase befindet sich das im organischen Lösungsmittel gelöste 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilin der allgemeinen Formel IIIA, während in der unteren wässrigen Phase der überschüssige Formaldehyd zusammen mit dem sonstigen nicht umgesetzten Ausgangsstoff und dem Wasser ist. Die Temperatur von 80°C darf nicht überschritten werden, um die vollständige Abtrennbarkeit der beiden Phasen zu gewährleisten, da über 80°C vor allem auf Grund einer Emulsionsbildung die beiden Phasen voneinander nicht trennbar wären, was die Reinheit des Produktes stark beeinträchtigen würde. Durch die Erzielung des 2,6-Dialkyl-N-(oxymethyl)-anilinzwischenproduktes und damit der Schiffschen Base der allgemeinen Formel III in viel höherer Reinheit als bei den Verfahren des Standes der Technik werden auch die weiteren Zwischenprodukte und die Endprodukte in viel höherer Reinheit als durch die Verfahren des Standes der Technik erhalten und auch die Ausbeuten an ihnen erhöht.

Ferner ist es gegenüber der Tatsache, dass nach der belgischen Patentschrift 862 413, der einzigen Druckschrift, nach welcher überhaupt ohne Säureacceptor gearbeitet wurde, es nicht gelang, die Umsetzung der 2',6'-Dialkyl-N-chloromethyl-2-chloracetanilide mit den Alkoholen in einfacher 1stufiger Umsetzung ohne komplizierende und den Aufwand erhöhende Trennstufen in brauchbarer Weise ohne Säureacceptoren durchzuführen, wobei sogar, insbesondere durch deren Beispiele 9 und 10, gezeigt wurde, dass bei ohne Säureacceptoren erfolgreicher 1stufiger Durchführung der Umsetzung, noch dazu trotz eines Nacherhitzens auf höhere Temperaturen über 60°C und sogar über 100°C, weswegen strenggenommen keine 1stufigkeit besteht, ohne die genannten Trennstufen nur schlechte Ausbeuten an Produkten ge-

ringer Reinheit erreicht werden können, überraschend, dass erfindungsgemäss gerade im Gegenteil in 1stufiger Umsetzung sogar von aus der Reaktionsmischung der vorherigen Reaktionsstufe nicht isolierten 2',6'-Dialkyl-N-chlormethyl-2-chloracetaniliden ausgehend die 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukte in hoher Ausbeute und hoher Reinheit unmittelbar erhalten werden können, wobei für ihre Abtrennung lediglich der Zusatz von Wasser erforderlich ist. Dies erst recht, weil der Stand der Technik überwiegend bei höheren Temperaturen als 20 bis 40°C arbeitete, was auch in das Verfahren der belgischen Patentschrift 862 413 übernommen wurde, wobei dieses zwangsläufig ohne höhere Temperaturen nicht auskommen kann, da die Durchführung seiner Trennstufen bei niedrigeren Temperaturen zwecklos wäre. Dabei ist es auch überraschend, dass durch das Fortfallen des Nacherhitzens der Reaktionsmischung auf über 60°C und sogar über 100°C, das beim Verfahren der belgischen Patentschrift 862 413 am Ende der Alkoholyse [Umsetzung des 2',6'-Dialkyl-N-(chlormethyl)-2-chloracetanilides der allgemeinen Formel IV mit dem Alkohol der allgemeinen Formel V] zum Abdampfen der gebildeten Salzsäure durchgeführt wird und erfindungsgemäss als unnötig und sogar nachteilig festgestellt wurde, die Bildung von Nebenprodukten hintangehalten wird und etwa gebildete Nebenprodukte vom Reaktionsgemisch leicht abtrennbar gemacht werden, indem sie vom Reaktionsgemisch mit Wasser extrahierbar sind und die erhaltene wässrige Phase einfach abtrennbar ist. Auch dadurch wird die Reinheit des erhaltenen 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilidenproduktes und die Ausbeute an ihm erhöht.

Es wurde auch überraschenderweise festgestellt, dass die Reinheit der als Zwischenprodukt erhaltenen Schiffischen Base der allgemeinen Formel III für die weiteren Verfahrensstufen von ausschlaggebender Bedeutung ist. So ist es durch die grössere Reinheit derselben überraschenderweise möglich, die Umsetzung mit dem Alkohol der allgemeinen Formel V (Alkoholyse) ohne Säureacceptor, der, wie bereits eingangs erwähnt wurde, die Ausbeute und Reinheit des Endproduktes beeinträchtigt und die Aufarbeitungstechnik kompliziert, durchzuführen und die Umsetzungen mit dem Chloracetylchlorid und dem Alkohol bei niedrigeren Temperaturen vorzunehmen. Beim erfindungsgemässen Verfahren ist der Säureacceptor einer der Reaktionsbestandteile selbst, nämlich der Alkohol, welcher im Gegensatz zu den bekannten Verfahren nicht zusammen mit der sich bildenden Salzsäure kontinuierlich aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muss, um die Reaktion vollständig zu machen. Die Aufrechterhaltung einer gleichmässigen Wärmetönung des Verfahrens ist eine der Vorbedingungen für die Vereinfachung der Verfahrenstechnik beziehungsweise Technologie und die Beseitigung der Nebenproduktbildung. Die Aufarbeitung der Zwischenprodukte und des Endproduktes bei niedrigen, in der Nähe der Raumtemperatur liegenden Temperaturen wirkt sich ebenfalls in der Richtung der gewünschten technischen Vereinfachung aus, wobei auch die Nachteile, welche sich aus einem wiederholten Erwärmen und Abkühlen des Reaktionsgemisches und dem Anfallen unerwünschter Wärmemengen ergeben, vermieden werden. Das Lösungsmittelmedium des Verfahrens ermöglicht eine unmittelbare Zubereitung des Wirkstoffes. Es handelt sich um azeotrope Gemische bildende Verdünnungsmittel, die auch zweckmässig als Zubereitungsmedium geeignet sind. Auch wird durch das beim Verfahren verwendete homogene Lösungsmittelmedium die Hauptmenge der organischen Bestandteile aus der wässrigen Phase extrahiert und dadurch die Menge der in der wässrigen Phase gelösten organischen Zwischen- und Endprodukte vermindert, wodurch die Abwasserbehandlung vereinfacht wird, da der Gehalt des Abwassers an organischen Substanzen auf ein

Mindestmass vermindert werden kann. Die Benutzung des organischen Lösungsmittels erhöht im übrigen die Gesamtkosten nicht, da es ja als Lösungsmittel der Zubereitung verwendet werden kann.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber den Verfahren des Standes der Technik sind kurz zusammengefasst wie folgt:

- a) Durch das erfindungsgemässe Verfahren ist die gross-technische beziehungsweise grossindustrielle Herstellung der in Pflanzenschutzmitteln verwendbaren wichtigen Wirkstoffe 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilide in der flüssigen Phase in kontinuierlicher und wirtschaftlicher Weise gelöst.
- b) Besonders bemerkenswert ist die Vereinfachung der Herstellung des ersten Zwischenproduktes, der Schiffischen Base der allgemeinen Formel III, unter Verwendung einer wässrigen Formaldehydlösung, wobei trotz der Gegenwart der wässrigen Phase das Eindampfen grosser Wassermengen nicht erforderlich ist.
- c) Durch das erfindungsgemässe Verfahren kann die Reinigung der Zwischenprodukte vermieden werden und die auf die Ausgangsstoffe bezogene Ausbeute und die Reinheit des Endproduktes sind in einfacher Weise verbessert, indem erfindungsgemäss Ausbeuten von 91 bis 93,5% der Theorie an gegenüber den Produkten des Standes der Technik reineren 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukten beziehungsweise 86,5 bis 89,5% der Theorie reinen 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetaniliden, jeweils bezogen auf das entsprechende 2,6-Dialkylanilin, gegenüber Ausbeuten von nur 60% beziehungsweise 49% und weniger an unreineren 2',6'-Dialkyl-N-(alkoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukten, ebenfalls jeweils bezogen auf das entsprechende 2,6-Dialkylanilin, erzielt werden können.
- d) Das erfindungsgemässe Verfahren gestattet es, die Möglichkeit der Bildung von das Endprodukt verunreinigenden Nebenprodukten auf ein Mindestmass herabzusetzen, fremde Substanzen brauchen nicht in das Verfahren hineingebracht zu werden, die Energiebilanz ist besonders günstig, die bei den bekannten Verfahren zwischen den einzelnen Stufen vorgenommenen Reinigungs-, Isolierungs-, Kristallisations-, (Vakuum)Eindampf-, Lösungsmittelfernungs- oder Kühlarbeitsgänge können zum grossen Teil fortgelassen werden und das ganze Verfahren kann bei nahezu konstanter Temperatur erfolgen.
- e) Ausser der günstigen Energiebilanz ist es beim erfindungsgemässen Verfahren von Vorteil, dass die Wärmebeanspruchung des Endproduktes minimal gestaltet werden kann, örtliche Überhitzungen nicht eintreten können und die durch Wärmeeinwirkung hervorgerufene Verschmutzung beziehungsweise Zersetzung des Produktes vermieden werden kann.
- f) Das Abwasserproblem kann beim erfindungsgemässen Verfahren vereinfacht werden, da wegen der ständigen Gegenwart der organischen Phase die von den Verfahrenssubstanzen herstammenden Verunreinigungen der wässrigen Phase auf einem Mindestwert gehalten werden können.
- g) Das gewünschte Endprodukt kann unmittelbar in unmittelbarer anwendbarer zubereiteter Form gewonnen werden. Dies war bei den bekannten Verfahren nicht möglich, da zwischen den einzelnen Verfahrensstufen Isolierungs- und Reinigungsstufen notwendig, und zwar wegen der Bildung von Nebenprodukten praktisch unvermeidlich waren, das heisst die Möglichkeit zur Herstellung eines unmittelbar in Lösung zubereiteten Wirkstoffes, der ohne weitere Reinigung im Pflanzenschutz anwendbar wäre, nicht gegeben war.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

2'-Methyl-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid

Es wurden in eine mit einem Rührer mit gutem Wirkungsgrad und einem Thermometer versehene Vorrichtung 135 kg (1 Kilomol) 2-Methyl-6-äthylanilin eingebracht. Zu diesem wurden 200 kg Xylol zugegeben und die erhaltene Lösung wurde im Gegenstrom mit einer 60 kg (2 Kilomol) Formaldehyd enthaltenden 40%igen wässrigen Formaldehydlösung bei 70 bis 80°C in Berührung gebracht. Bei dieser Temperatur wurde die wässrige Formaldehydlösung von der das 2-Methyl-6-äthyl-N-(oxymethyl)-anilinzwischenprodukt enthaltenden organischen Phase abgetrennt. Die abgetrennte wässrige Phase enthielt etwa 30 kg (1 Kilomol) Formaldehyd. Dieser wurde in das Verfahren zurückgeführt. Die organische Phase, die 165 kg (1 Kilomol) [100% der Theorie] 2-Methyl-6-äthyl-N-(oxymethyl)-anilin enthielt, wurde zum Entfernen der letzten Wasserspuren und Dehydratisieren des 2-Methyl-6-äthyl-N-(oxymethyl)-anilins bei einer Temperatur über 90°C durch azeotrope Destillation entwässert und dehydratisiert. Die erhaltene xylolische Lösung des 2-Methyl-6-äthyl-N-(methylen)-anilins wurde bei 20 bis 40°C unter ständigem Rühren zu einem Gemisch aus 120 kg (1,07 Kilomol) Chloracetylchlorid und 200 kg Xylol zugegeben. Das Gemisch wurde etwa 15 Minuten lang bei 20 bis 40°C gerührt und dann mit 250 kg (5,4 Kilomol) wasserfreiem Äthylalkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 bis 8 Stunden lang gerührt, wobei die Alkoholyse ablief. Nach der Beendigung der Reaktion wurden zum Reaktionsgemisch 600 kg Wasser zugegeben und die Phasen wurden voneinander getrennt. Die obere organische Phase wurde mit etwa 1 000 kg Wasser säurefrei gewaschen und die 250 kg (92,8% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2-Methyl-6-äthylanilin) 2'-Methyl-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid enthaltende organische Lösung wurde von der wässrigen Phase abgetrennt.

Aus einer kleineren Probe wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt gaschromatographisch untersucht. Es enthielt 96 Gew.-% 2'-Methyl-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid (entsprechend 89,1% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2-Methyl-6-äthylanilin), 2 Gew.-% 2'-Methyl-6'-äthyl-2-chloracetanilid und 2 Gew.-% nicht identifizierbare Bestandteile.

Bei Wiederholung dieser Umsetzung mit Benzol an Stelle von Xylol als Lösungsmittel änderte sich das Ergebnis nicht.

Beispiel 2

2',6'-Dimethyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch von 121 kg (1 Kilomol) 2,6-Dimethylanilin ausgegangen und die Alkoholyse mit 170 kg (5,3 Kilomol) Methanol vorgenommen. So wurden 220 kg (91,1% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Dimethylanilin) 2',6'-Dimethyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukt erhalten. Die gaschromatographische Analyse zeigte einen Reinheitsgrad von 95 Gew.-% (entsprechend 86,6% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Dimethylanilin) an. Ausser dem 2',6'-Dimethyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid enthielt das Produkt noch 2,6 Gew.-% 2',6'-Dimethyl-2-chloracetanilid und 2,4 Gew.-% sonstige Verunreinigungen.

Beispiel 3

2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass als Ausgangsstoff 149 kg (1 Kilomol) 2,6-Diäthylanilin verwendet und die Alkoholyse mit 170 kg (5,3 Kilomol) Methanol durchgeführt wurde. So wurden 250 kg (92,8% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Diäthylanilin) 2',6'-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukt, dessen gaschromatographisch ermittelte Reinheit bei 96,2 Gew.-% (entsprechend 89,3% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Diäthylanilin) lag, erhalten.

Beispiel 4

2',6'-Diäthyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass als Ausgangsstoff 149 kg (1 Kilomol) 2,6-Diäthylanilin verwendet und die Alkoholyse mit 400 kg (5,5 Kilomol) n-Butanol durchgeführt wurde. So wurden 290 kg (93,1% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Diäthylanilin) 2',6'-Diäthyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid, dessen gaschromatographisch ermittelte Reinheit 94,8 Gew.-% betrug, erhalten. Ausser dem 2',6'-Diäthyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid enthielt das Produkt noch 2,8 Gew.-% (entsprechend 88,3% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Diäthylanilin) 2',6'-Diäthyl-2-chloracetanilid und 2,4 Gew.-% nicht identifizierbare Nebenprodukte.

Beispiel 5

2'-Methyl-6'-äthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass zur Alkoholyse anstelle des wasserfreien Äthanoles 170 kg (5,3 Kilomol) Methanol verwendet wurden. So wurden 235 kg (92% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2-Methyl-6-äthylanilin) 2'-Methyl-6'-äthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukt, dessen gaschromatographisch bestimmte Reinheit bei 94,2 Gew.-% (entsprechend 86,7% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2-Methyl-6-äthylanilin) lag, erhalten. Das Produkt enthielt noch 2,5 Gew.-% 2'-Methyl-6'-äthyl-2-chloracetanilid und 3,5 Gew.-% nicht identifizierbare Nebenprodukte.

Beispiel 6

2',6'-Diäthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass als Ausgangsstoff 149 kg (1 Kilomol) Diäthylanilin eingesetzt wurden und die Alkoholyse mit 250 kg (5,4 Kilomol) wasserfreiem Äthanol durchgeführt wurde. So wurden 265 kg (93,5% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Diäthylanilin) 2',6'-Diäthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilidprodukt erhalten. Seine gaschromatographisch bestimmte Reinheit lag bei 95,5 Gew.-% (entsprechend 89,3% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 2,6-Diäthylanilin). Es enthielt ausser dem 2',6'-Diäthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid 2,5 Gew.-% 2',6'-Diäthyl-2-chloracetanilid und 2 Gew.-% nicht identifizierbare sonstige Nebenprodukte.