

(19) HU

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)  
**193723 B**

(22) A bejelentés napja: 84.12.10. (21) 4590/84  
(33) DE:  
(32) 83.12.14.  
(31) P 33 45 157.5

(51) Int.Cl.  
C 07 C 87/62;  
C 07 C 85/26

(41) (42) A közzététel napja: 1985.11.28.  
(45) Megjelent: 1989.07.31.



(72) Feltalálók:  
dr. HEINRICH Rudolf, dr. ALBRECHT Kon-  
rad, Kelkheim, DE

(73) Szabadalmas:  
HOECHST AG., Frankfurt am Main, DE

**(54) ELJÁRÁS NITRÓZAMINMENTES NITROCSOPORTTAL  
HELYETTESÍTETT N,N-DISZUBSZTITUÁLT AROMÁS AMINOK  
ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS NITRÓZAMIN KÉPZŐDÉSSEL SZEMBENI  
STABILIZÁLÁSÁRA**

(57) KIVONAT

A nitrocsoporttal helyettesített N,N-di-  
szubsztituált aromás aminok előállításakor  
keletkező nitrozamin komponenseket lebont-  
ják és az újabb nitrozamin-képződéssel szem-

ben oly módon stabilizálják, hogy folyékony  
vagy megolvasztott állapotban szulfonsav-  
val kezelik.

A találmány tárgya eljárás nitrozaminmentes, aromás N,N-diszubsztituált-dinitroaminok előállítására és nitrozamin képződéssel szembeni stabilizálására.

Aromás N,N-diszubsztituált-dinitroaminokon a továbbiakban olyan, adott esetben az aromás magban is szubsztituált, N,N-diszubsztituált-dinitroaminokat értünk, amelyeket a megfelelő, aromás kiindulási vegyületeknek koncentrált salétromsavval vagy nitrálásavval (koncentrált salétromsav/kénsav) történő nitrálásával és szokásos feldolgozásával, valamint a kapott aromás nitrovegyületeknek N,N-diszubsztituált nitroaromás aminokká történő további átalakításával nyerünk.

Az aromás N,N-diszubsztituált-dinitroaminok különböző alkalmazási területeken, például a gyógyszer- és különösen a növényvédőszer szektorban, kémiaiilag és technikaiilag fontos vegyületek.

Különös gazdasági jelentőségűek például az ismert herbicid termékek, a trifluralin (2,6-dinitro-4-(trifluor-metil)-N,N-dipropil-anilin), az isopropalin (2,6-dinitro-4-izopropil-N,N-dipropil-anilin), valamint a beniluralin, a profluralin, a nitralin és az oryzalin is.

A trifluralin előállítása például úgy történik, hogy a 4-klór-benzotrifluoridot kénsav jelenlétében salétromsavval 3,5-dinitro-4-klór-benzotrifluoriddá nitrálják, amelyből azután a szekunder di-n-propil-aminnal történő aminálásal a 2,6-dinitro-4-trifluor-metil-N,N-dipropil-anilint nyerik. A szintézist az I. reakcióvázlaton tüntettük fel.

Ilyen aromás N,N-diszubsztituált-dinitroaminok előállításakor, tárolásakor és feldolgozásakor ismert módon, különösen magas hőmérsékleten, kis mennyiségben dialkil-nitrozaminok képződhetnek, amelyek, többek között a feleslegben lévő szekunder aminból keletkezhetnek. Minthogy különböző ilyen nitrozaminok állatkísérletekben rákkeltő hatásúak voltak, növekvő mértékben merült fel a szakemberek körében az a probléma, hogy kevés nitrozamin tartalmazó, vagy nitrozaminmentes terméket állítsanak elő és azonkívül a termékekben a nemkívánatos utólagos nitrozamin-képződést megakadályozzák, tekintettel arra, hogy a törvények által még megengedett nitrozamin-tartalom 1 ppm alatt van (< 1 ppm). Modern analitikai módszerekkel az említett nitrozaminok 0,1 ppm (0,1 mg/kg) koncentrációig kimutathatók.

A trifluralinban a nitrozamin feltehetőleg az utolsó reakciólépésben használt di-n-propil-aminnak a termékben még előforduló, vagy a termék termikus kezelésekor keletkező nitrozálószerrel történő nitrozálásakor keletkezik, és ezáltal a termékben a nitrozamin tartalom száz, vagy több ppm-ig emelkedhet.

A nitrozaminok eltávolítására eddig kifejlesztett módszerek azon alapszanak, hogy a nitrálási reakcióból a termékben még meglévő

nitrozálószer eltávolítják, hogy ezáltal a nitrozálási reakciót megakadályozzák, vagy a már keletkezett nitrozaminokat hidrogén-halogeniddal, vagy halogénnel, illetve halogént leadó vegyületekkel elbontják, ezután a terméket bázisokkal kezelik és újra feldolgozzák.

A 29 20 448 sz. NSZK-beli közrebocsátási iratban (EP 19281) ismertetett eljárás szerint a nitrálási reakcióból még meglévő nitrozálószer eltávolítása céljából a reakcióelegyet kb. 1 órán át 95–100°C-on vízgőzzel kezelik, és ezután reagáltatják a di-n-propil-aminnal.

Hasonlóan járnak el a 28 40 551 sz. NSZK-beli közrebocsátási iratban leírt eljárás szerint is, azzal a céllal, hogy nitrozaminok egyáltalán ne képződhessenek. Ezért a megnitrált közbenső terméket vizes fázisban, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vagy NaOH jelenlétében, 50–100°C-on, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> vagy levegő kb. 1 órán át tartó átvezetésével megszabadítják a még meglévő nitrozálószertől, és azután di-n-propil-aminnal reagáltatják. A 29 26 947 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat is a megnitrált közbenső terméknek a nitrozálószertől történő megtisztítására ír le egy eljárást, amely szerint a nitrálási elegyet a dermedési pontja alá hűtik, majd a kívánt, tiszta, kikristályosodott közbenső terméket kiszűrik.

Noha a három előbb leírt eljárás az aminok nitrozálását előidéző alkotórészek alapos eltávolítására szolgál, mégis csak csökkent nitrozamin tartalmú termékekhez vezet. Ezenkívül ezek a módszerek nem akadályozzák meg a nitrozamin-képződést a dinitro-anilinek hosszabb termikus kezelésekor. A vizsgálatok azt mutatták, hogy olyan trifluralinban, amelyet a fent leírt tisztítási eljárások alkalmazásával állítottak elő, 12–15 órás 79–80°C-on történő termikus kezelés után a di-n-propil-nitrozamin-érték 0,6 ppm-ről 2,5 ppm-re, vagy a fölé emelkedett.

A 28 31 119 sz. NSZK-beli közrebocsátási iratban a már kész technikai trifluralin tisztítására írnak le egy eljárást, amely szerint ez utóbbit megemelt hőmérsékleteken vizes, vagy gázállapotú sósavval kezelik. Ezzel a mintegy 2–4 óráig tartó eljárással a jelenlévő nitrozamin elbontják. Ezután a sósavat NaHCO<sub>3</sub>-tal közömbösítik és a megtisztított technikai terméket újra feldolgozzák.

A 28 35 530 sz. NSZK-beli közrebocsátási iratban ismertetett eljárásban a klórt és brómot, valamint ezek származékait, többek között a bróm-kloridot, N-bróm-szukcinimidet, N-klór-szukcinimidet használják a nitrozaminok elbontására. Ekkor is szükséges egy utólagos, alkáliával történő semlegesítés, éppen úgy, mint a 28 37 529 sz. NSZK közrebocsátási iratban leírt eljárás után, amelyben a nitrozaminok elbontására foszfor-halogenideket, kénhalogenideket vagy TiCl<sub>4</sub>-ot használnak.

Az utoljára leírt három eljárás kis nitrozamin tartalmú termékekhez vezet, bár a technikai termék hosszabb termikus kezelését,

ezt követően a megtisztított anyagnak alkalival történő semlegesítését, és ezután egy feldolgozási lépést feltételeznek. Ezenkívül a legtöbb esetben nem tudják megakadályozni, hogy a termék hosszabb termikus kezeléskor a nitrozamin-érték újra megemelkedjék. Jóllehet a nitrozamin-tartalom alacsonyabb szintre történő csökkentéséhez vezetnek, nem stabilizálnak újabb nitrozamin-képződésével szemben.

Igy minden eddig ismert eljárásnak többek között az a hátránya, hogy egy további feldolgozási lépést tesznek szükségessé és/vagy nem garantálják a technikai, N,N-diszubsztituált nitroaromás aminovegyületek kielégítő stabilitását termikus behatás, illetőleg kezelés körülményei között.

Ezért az volt a feladat, hogy kifejlesszünk egy eljárást, amely az ismertett hátrányokat kiküszöböli és lehetővé teszi a nitrozaminoknak az aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminokból történő eltávolítását és újraképződésük megakadályozását. Ezért különböző kémiai szerkezetű vegyületeknek egy lehetséges nitrozamint bontó és újabb nitrozamin-képződést megakadályozó hatását vizsgáltuk. Meglepő módon bebizonyosodott, hogy az aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminokban a szulfonsavaknak erős nitrozaminbontó és egy lehetséges nitrozamin újraképződést gátló hatásuk van. Ez a hatás például alifás-, aromás- és aralkil-szulfonsavak, de klórszulfonsav és szulfaminsav esetén is elérhető, illetőleg bizonyítható volt. Mind a kezelendő N,N-diszubsztituált vegyület olvadáskor oldódó, például dodecil-benzolszulfonsav, mind pedig az oldhatatlan vegyületek, például p-toluolszulfonsav, hatásosak voltak. A nitrozaminok teljes lebontásához szükséges reakcióidők, a reakcióhőmérséklettől függően 1 és 10 óra között mozognak, miközben a reakcióhőmérsékletek 20 és 120°C között változhatnak. A szokásos technikai termékek esetében a teljes lebontáshoz a stabilizációval együtt, a nitrozamin-tartalomtól, az olvadáskor való oldhatóságtól és egyéb reakciókörülményektől függően legfeljebb 1 tömeg%, előnyösen 0,05–0,5 tömeg% szulfonsav-mennyiség volt szükséges az N,N-diszubsztituált aromás aminovegyület mennyiségére vonatkoztatva.

1 tömeg%-nál több szulfonsavat is károsodás nélkül hozzáadhatunk azonban, ha az egyes esetekben valamilyen más okból kívánatosnak vagy előnyösnek tűnik.

Az eljárást célszerűen úgy valósítjuk meg, hogy a megolvasztott, nitrozamint tartalmazó aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminhoz a szükséges mennyiségű szulfonsavat, például 50 és 90°C közötti hőmérsékleten hozzáadjuk, és ezután ezen a hőmérsékleten még néhány órán át keverjük. Az olvadáskor oldódó vegyületek, mint például a dodecil-benzolszulfonsav esetén az utólagos keveréstől el lehet tekinteni. Feldolgozási eljárások már nem szükségesek, mert a szulfonsav

stabilizátor szükséges kis mennyiségei az N,N-diszubsztituált aromás amin termékek további felhasználását például növényvédőszerként történő formálást általában nem zavarják. Az olvadáskor oldhatatlan szulfonsav-stabilizátorokat azonban, például az egyik első formálási lépést követő tisztítási eljárás során, ki is lehet szűrni. Különleges esetekben az N,N-diszubsztituált aromás amin termék további felhasználása előtt rövid idővel szükséges, illetve előnyös lehet bázikus vegyületekkel történő semlegesítés is.

A jelen találmány meglepő eredményeivel szemben, például a J. Org. Chem. 44, (5) (1979) 784. oldalán azt írták, hogy savak, mint például a toluolszulfonsav, nitrozaminoknak dinitro-anilinekből történő eltávolításában csak igen kevéssé, vagy egyáltalán nem hatékonyak, míg kénsavval a nitrozaminok nem bonthatók le, hanem csupán extrahálhatók.

A találmány tárgya tehát eljárás nitrozaminmentes, aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminok előállítására úgy, hogy az előállításukkor keletkező nitrozamin alkotórészeket lebontjuk és a terméket az újabb nitrozamin-képződéssel szemben stabilizáljuk, azzal jellemezve, hogy az aminokat folyékony, illetőleg megolvasztott állapotban egy szulfonsavval kezeljük. Aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminon a találmány szerint a bevezetőben kifejtett és meghatározott vegyületeket, illetőleg termékeket értjük, különös tekintettel a peszticid hatóanyagokra.

Az aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminok nitrogénjének szubsztituenseként, amelyek azonosak, vagy különbözőek lehetnek, vagy az amin-nitrogénnel együtt egy heterociklusos gyűrűt képezhetnek, példaként a következőket nevezzük meg:

1–12 szénatomszámú alkil-, alkenil-, alkinilcsoportok, előnyösen 1–5 szénatomszámúak, amelyek adott esetben szubsztituáltak, előnyösen halogénnel, különösen klórral, vagy brómmal, hidroxilcsoporttal, hidroxil-(1–4 szénatomos alkil)- vagy 3–6 szénatomos cikloalkil-csoporttal, továbbá aril-, vagy aralkil-csoportok, különösen fenil- vagy benzil-, melyek adott esetben szubsztituáltak, előnyösen halogénnel, CF<sub>3</sub>, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal vagy adott esetben szubsztituált fenoxycsoporttal szubsztituáltak.

Az aromás N,N-diszubsztituált-dinitro-aminok aromás magjain, melyek előnyösen benzolgyűrűk, általában 1–3, különösen 1 vagy 2, előnyösen 2 nitrocsoport és adott esetben egy vagy több további szubsztituens van, különösen például halogén, előnyösen Cl vagy Br, CF<sub>3</sub>, 1–12 szénatomos alkil-, 1–12 szénatomos halogén-alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos halogén-alkoxi-, adott esetben szubsztituált fenoxi-, 2–5 szénatomos alkenil-, 2–5 szénatomos halogén-alkenil-, 2–5 szénatomos alkinil-, 2–5 szénatomos halogén-alkinil-, -SO<sub>2</sub>-(1–4 szénatomos alkil)-, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -CN csoport.

Különösen előnyösek az N,N-diszubsztituált dinitro-anilin vegyületek.

Szulfonsavként a következők alkalmazhatók: alifás-, aromás- vagy aralkil-szulfonsavak, előnyösen 18 szénatomszámig, klór-szulfonsav, szulfaminsav vagy ezeknek a szulfonsavaknak a keverékei.

A hozzáadandó szulfonsavak mennyisége nem kritikus. Általában a tisztítandó és stabilizálendő N,N-diszubsztituált nitroaromás aminban jelenlévő nitrozaminok és potenciális nitrozaminképzők mennyiségéhez igazodik.

Szokásos technikai termékeknél a szükséges hozzáadandó szulfonsav-mennyiség legfeljebb 1 tömeg%, előnyösen 0,05–0,5 tömeg% a kezelendő N,N-diszubsztituált nitroaromás aminra vonatkoztatva, amikor is az utóbbit olvadékban, illetőleg folyékony állapotban, adott esetben inert, szerves oldó- vagy hígítószer hozzáadásával a szulfonsavval összekeverjük, előnyösen 120°C-ig, különösen 50–90°C-ig terjedő hőmérsékleten melegítjük és adott esetben keverjük.

A nevezett technikai termékeknek az újabb nitrozamin-képzéssel szembeni stabilizálása különösen termikus behatás, például megolvastás, vagy hosszabb, különösen magasabb hőmérsékleteken történő tárolás esetén szükséges.

A találmány szerint az alkalmazandó szulfonsavak, illetőleg átalakulási termékeik a nitrozamin-mentes termékben maradhatnak, de röviddel a technikai termék felhasználása előtt semlegesíthetők, avagy a felhasználás alatt az első tisztítási lépésben kiszűrhetők.

N,N-diszubsztituált dinitro-anilin vegyületekként többek között, különösen a fontos herbicid vegyületek a trifluralin és isopropalin. A találmány szerint alkalmazandó szulfonsavakhoz tartoznak különösen az alifás szulfonsavak, mint például a 2–10 szénatomos alkán-szulfonsavak, toluolszulfonsavak (o-, m-, p-), 1,3-xilol-4-szulfonsav, 1,4-xilol-2-szulfonsav, dodecil-benzol-szulfonsav, izododecil-benzol-szulfonsav, 1-naftil-4-szulfonsav, p-amino-benzol-szulfonsav, klór-benzol-szulfonsav, szulfaminsav.

A nitrozamin mennyiségének a meghatározása gázkromatográfias módszerrel történt, amelynek érzékenysége kb.  $\leq 0,1$  ppm (0,1 mg/kg) (v. ö. 28 31 119 sz. NSZK közrebocsátási irat).

A találmányt közelebbről a következő példákon mutatjuk be:

#### 1. példa

50 g, 58 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint egy keverős lombikban 80°C-ra melegítettünk, ezután 0,1 g p-toluolszulfonsavat adtunk hozzá, és öt órán át a megadott hőmérsékleten kevertük. Azután a terméket keverés nélkül hagytuk kihűlni, ekkor a p-toluolszulfonsav a reakcióedény aljára ülepedett le. Az így tisztított trifluralinban a már említett gázkromatográfias módszer segítségével a di-n-propil-nitrozamin-tarta-

lomra vizsgáltunk. Az analízis szerint a nitrozamin-tartalom  $\leq 0,2$  ppm.

#### 2. példa

50 g, 58 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint 80°C-ra melegítettünk és azután 0,3 g dodecil-benzolszulfonsavat adtunk hozzá. Az elegyet kb. 5 percig még kevertük, majd még 2 órán át a megadott hőmérsékleten tartottuk. Azután hagytuk kihűlni és mintát vettünk a nitrozamin-tartalom analitikai meghatározásához. Az analízis szerint a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $\leq 0,1$  ppm.

#### 3. példa

50 g, 30 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint 80°C-on, 0,5 g bután-szulfonsavval az 1. példában megadott módon kezeltünk. 6 óra után mintát vettünk a nitrozamin-tartalom analitikai meghatározására. Az analízis szerint a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,3$  ppm.

#### 4. példa

50 g, 30 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint 90°C-on, 0,3 g szulfaminsavval az 1. példában megadott módon kezeltünk. 8 óra után mintát vettünk a nitrozamin-tartalom analitikai meghatározására. Az analízis szerint a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,3$  ppm.

#### 5. példa

50 g, 58 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint 70°C-on, 0,2 g klórszulfonsavval az 1. példában megadott módon kezeltünk. 5 óra után mintát vettünk, amelynek analízise szerint a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,1$  ppm.

#### 6. példa

50 g, 30 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint 90°C-on, 0,3 g oktil-benzol-szulfonsavval, az 1. példában megadott módon kezeltünk. 6 óra után mintát vettünk az analitikai meghatározáshoz. Az analízis szerint a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,2$  ppm.

#### 7. példa

50 g, 15 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú izopropalint 70°C-on, 0,2 g p-toluolszulfonsavval az 1. példában megadottakhoz hasonlóan kezeltünk. 3 óra reakcióidő után a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,2$  ppm volt.

#### 8. példa

50 g, 30 ppm di-n-propil-nitrozamin-tartalmú trifluralint 70°C-on, 0,2 g p-toluolszulfonsavval, az 1. példában megadott módon kezeltünk. 5 óra reakcióidő után 50 g desztillált vizet adtunk a termékhez 30 percig 50°C-on kevertük, és nátrium-karbonáttal pH = 8-ra állítottuk. Ezután a megadott hőmérsékleten még kb. 30 percig kevertük, és pH = 8-on tartottuk. Azután a vizes fázis és a kezelt trifluralin nitrozamin-tartalmát is megvizsgáltuk. Az eredmény: di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,1$  ppm a vizes fázisban; a di-n-propil-nitrozamin-tartalom  $< 0,2$  ppm a kezelt trifluralinban.

**9. példa**

**Nitrózamin lebontása és a nitrózamin-tartalom újbóli megemelkedésével szembeni stabilizálás a találmány szerinti adalékok segítségével**

100 g, 0,6 ppm di-n-propil-nitrózamin-tartalmú trifluralint megolvasztunk és megfeleztünk. Az egyik feléhez 0,3 tömeg% dodecil-benzol-szulfonsavat adtunk hozzá, majd mindkét próbát egy hétig 70°C-on tároltuk. A di-n-propil-nitrózamin-meghatározás szerint a dodecil-benzol-szulfonsavval eltett mintánál a di-n-propil-nitrózamin-tartalom < 0,2 ppm volt, míg a nem stabilizált mintában a di-n-propil-nitrózamin-tartalom 2,5 ppm-re nőtt.

**SZABADALMI IGÉNYPONTOK**

1. Eljárás nitrózamin-mentes, aromás, a benzolgyűrűben 1—4 szénatomos alkil- vagy trifluor-metil-csoporttal helyettesített N,N-di-(1—4 szénatomos alkil)-dinitro-aminok előállítására az előállítás során képződött nitrózamin-tartalom lebontásával, és a végter-

méknek az újabb nitrózamin-képződéssel szembeni stabilizálásával, *azzal jellemezve*, hogy az aminokat folyékony vagy megolvasztott állapotban, 20 és 120°C közötti hőmérsékleten az amin tömegére számítva legfeljebb 1% szulfonsavval kezeljük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szulfonsavként legfeljebb 18 szénatomos, alifás, aromás vagy aralifás szulfonsavakat, klór-szulfonsavat, vagy amidoszulfonsavat használunk.

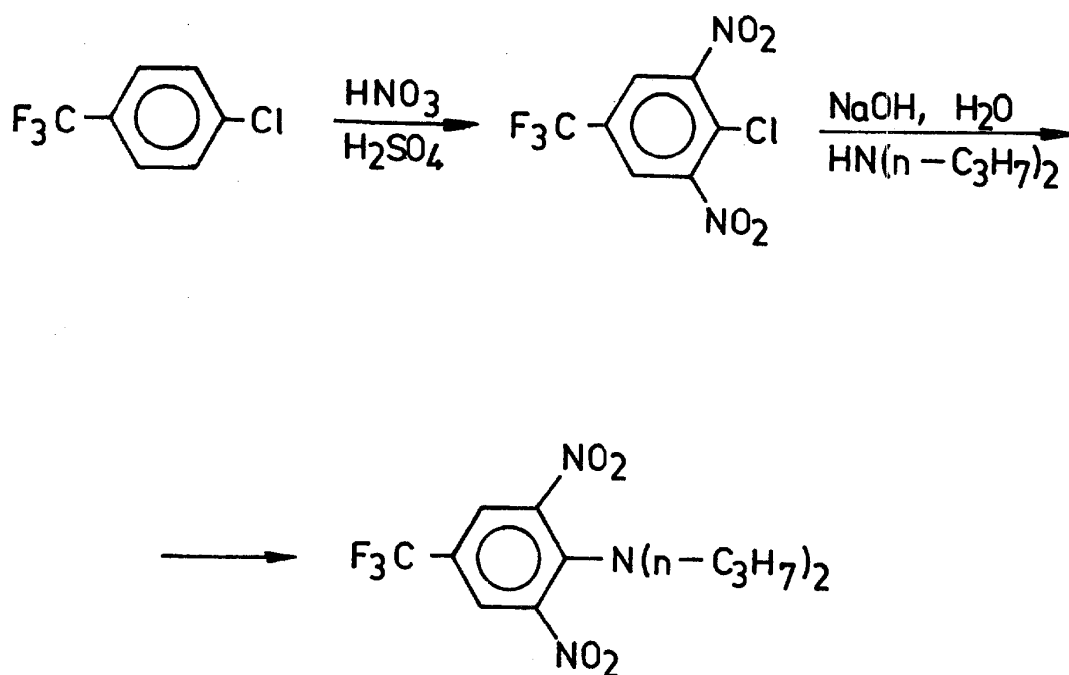
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelést dodecil-benzol-szulfonsavval, bután-szulfonsavval vagy klór-szulfonsavval végezzük.

4. Az 1—3. igénypont bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aminként 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-(trifluor-metil)-anilint vagy 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-izopropil-anilint használunk.

5. Az 1—4. igénypont bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az aminokat 50 és 90°C közötti hőmérsékleten az amin tömegére számítva 0,05—0,5% szulfonsavval kezeljük.

I lap rajz képletekkel

## 1. reakcióvázlat



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest  
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 4743. Nyomdaipari vállalat, Ungvár