

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)

196 349B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄:
C 07 C 25/00;
C 07 C 79/12

(21) 105/85 (22) A bejelentés napja: 85. 01. 11.

A bejelentés elsőbbsége:

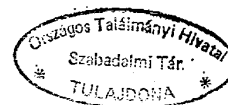
(33) GB

(32) 84. 01. 13.

(31) (8400886)

(41) (42) Közzététel napja: 85. 10. 28.

(45) A leírás megjelent: 89. 02. 20.



Feltaláló(k): (72)

Scott Jeffrey Ashworth, Heywood, Tucker Alan Cyril, North Bolton, Lancashire, GB

Szabadalmas: (73)

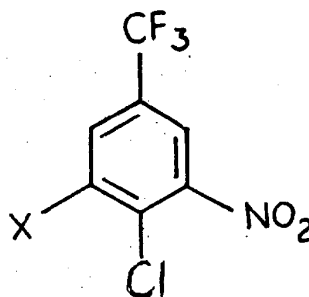
Imperial Chemical Industries PLC.,
London, GB

(54)

ELJÁRÁS KLÓR-BENZO-TRIFLUORID VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű vegyületek – a képletben X hidrogénatomot vagy nitro-csoportot jelent – legalább egy nitrocsoportjának klór-atomra cserélésére oly módon, hogy az (I) általános képletű vegyületeket azok tömegére vonatkoztatva 0,1–10 tömeg%, Friedel–Crafts-katalizátor és kén-monoklorid vagy két vegyértékű szerves kénvegyület 0,9:1–1:0,9 molarányú keverékéből álló katalizátor-keverék jelenlétében, adott esetben karbonilcsoportot tartalmazó oldószerben, 150–220 °C hőmérsékleten molekuláris klórral reagáltatják.



(1)

A találmány tárgya új eljárás aromás gyűrűhöz kapcsolódó nitrocsoportok klóratomra cserélésére. A találmány szerinti eljárással klór-benzo-trifluorid-vegyületeket állíthatunk elő a megfelelő nitro-benzo-trifluoridokból. A találmány szerinti eljárással előállítható vegyületek mezőgazdasági vegyszerek, például herbicid hatóanyagok szintézisében közbelső termékeként használhatók fel.

Aromás gyűrűhöz kapcsolódó nitrocsoport klóratomra cseréléséről a Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie V/3. kötete (1962) számol be. Az ott ismertetett eljárás szerint 2-nitro-difenil vas(III)-klorid jelenlétében klórgázzal reagáltatva 2-klór-difenil állítanak elő. Tapasztalataink szerint ez az eljárás az (I) általános képletű vegyületek – a képletben X hidrogénatomot vagy nitrocsoportot jelent – nitrocsoportjainak klóratomra cserélésére nem alkalmas; a reakció vagy rendkívül lassú, vagy reakció egyáltalán nem megy végbe.

Az (I) általános képletű vegyületek nitrocsoportjait egy ismert megoldás szerint kétlépéses eljárással cserélik klóratomra: az első lépésben a nitrocsoportokat redukcióval aminocsoportokká alakítják, majd a második lépésben az aminocsoportokat sósavas kezeléssel klóratomra cserélik. Hátrányt jelent, hogy az eljárás két műveleti lépésből áll, és a kívánt klórozott vegyületeket csak viszonylag kis (30–40 %-os) hozammal szolgáltatja.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az (I) általános képletű vegyületek egyik vagy mindkét nitrocsoportja egyszerű, egylépéses eljárással, jó hozammal cserélhető klóratomra úgy, hogy az (I) általános képletű vegyületeket azok tömegére vonatkoztatva 0,1–10 tömeg%, Friedel-Crafts-katalizátor és kén-monoklorid vagy két vegyértékű szerves kénvegyület 0,9:1–1:0,9 molarányú keverékéből álló katalizátorkeverék jelenlétében, adott esetben karbonilcsoportot tartalmazó oldószerben, 150–220 °C hőmérsékleten molekuláris klórral reagáltatjuk.

A találmány szerinti eljárással az X helyén nitrocsoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek egyik vagy mindkét nitrocsoportja klóratomra cserélhető. A találmány szerinti módszerrel egyszerűen állíthatunk elő olyan klór-benzo-trifluorid-vegyületeket, amelyek – a klór-szubsztituensek speciális helyzete miatt – más módszerekkel csak igen nehezen alakíthatók ki.

Az (I) általános képletű vegyületek közül példaként a 4-klór-3-nitro-benzo-trifluoridot és a 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridot említjük meg. Az előbbi vegyületből 3,4-diklór-benzo-trifluoridot, az utóbbiból 3,4-diklór-5-nitro-benzo-trifluoridot, 3,4,5-triklór-benzo-trifluoridot és 2,3,4,5-tetraklór-benzo-trifluoridot állíthatunk elő.

A találmány szerinti eljárásban különösen előnyösen használhatunk fel olyan Friedel-Crafts-katalizátorokat, amelyek alkilezési reakciókban fejtik ki legnagyobb aktivitásukat (lásd például: Friedel-Crafts Chemistry (Olah, Wiley and Sons, 1973) 33–34. old.). A találmány szerinti eljárásban különösen hatásosnak bizonyult a vas(III)-klorid és az alumínium-triklorid (az utóbbi katalizátor kiemelkedően aktív), míg az ón(IV)-klorid, titán-tetraklorid és cink-klorid kevésbé hatásos.

Az eljárásban két vegyértékű szerves kénvegyület-

ként például tio-fenolt, p-tio-krezolt, dodecil-merkapánt, tio-benzoosavat, difenil-diszulfidot és 1,2-bisz-(fenil-tio)-etánt használhatunk fel. Az utóbbi vegyület különösen hatásos és szelektív katalizátor; így például jelenlétében a 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluorid klórozása 90 %-os konverzióval megy végbe, és csak igen kis mennyiségű tetraklór-vegyület képződik. Hátrányt jelent azonban, hogy ez a vegyület nehezen hozzáférhető. A difenil-diszulfid hatásos, de az előbbinél kevésbé szelektív katalizátor. Gazdaságossági szempontból a tio-fenol a legelőnyösebb kéntartalmú katalizátor; a szubsztituált tio-fenolok, a dodecil-merkapánt és a tio-benzoosav hasonlóan előnyösek, de rendszerint csak lassúbb reakciók tesznek lehetővé. A kén-monoklorid (más néven: dikén-diklorid) alacsony forráspontja miatt az előnyös reakció-hőmérsékleteken elillanhat a reakcióelegyből. A szerves kénvegyületek közül a difenil-szulfid az előzőeknél kevésbé hatásos katalizátor.

A katalizátorkeveréket az (I) általános képletű vegyület tömegére vonatkoztatva célszerűen 0,5–5 tömeg% mennyiségben használjuk fel. Ha a reakcióelegyből a katalizátorkeverék egyik vagy mindkét komponensét elhagyjuk, a reakció rendkívül lelassul, vagy reakció egyáltalán nem megy végbe.

A reakciót előnyösen folyadékfázisban, atmoszferikus nyomáson, 180–210 °C hőmérsékleten hajtjuk végre.

A találmány szerint a következőképpen járunk el:

Az (I) általános képletű kiindulási anyagot megömlesztjük (vagy ha a kiindulási anyag a kívánt hőmérsékleten nem ömlik meg, karbonilcsoportot tartalmazó oldószerben, célszerűen metil-etil-ketonban oldjuk), majd bekeverjük a katalizátor komponenseit. Az elegyet a reakció hőmérsékletére melegítjük, és az elegybe a reakció teljessé válásáig klórgázt vezetünk. A reakció menetét úgy követhetjük, hogy az elegyből időről időre mintát veszünk, és a mintát gáz-folyadék-kromatográfiás úton elemezzük. A terméket vagy a termékelegy egyedi komponenseit frakcionált desztillációval különíthetjük el.

Az (I) általános képletű kiindulási anyagok ismert vegyületek. Ezeket a vegyületeket benzo-trifluorid klórozásával és a képződött 4-klór-benzo-trifluorid nitrálásával állíthatjuk elő. A benzo-trifluoridot benzo-trikloridból állíthatjuk elő; fluorozószerként például hidrogén-fluoridot és antimon-pentafluoridot használhatunk fel. A benzo-triklorid előállítása során forrásban lévő toluolt fénybesugárzás közben klórral kezeljük.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük. A termékek összetételét gázkromatográfiás elemzéssel határoztuk meg.

1. példa

4-Klór-3,5-dinitro-benzo-trifluorid klórozása

Lapátkeverővel, hőmérővel, gázbevezető üvegcsővel és felül hűtőhöz csatlakoztatott, üvegspirállal bélelt, 1,3 cm átmérőjű üvegoszloppal felszerelt, 150 ml űrtartalmú négynekű gömbömbikba 135,25 g (0,4 mól) 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridot mérünk be. A

lombikot 70 °C-ra melegítjük, a kapott ömledékhez 3,8 g desztillált kén-monokloridot és 4,58 g vas(III)-kloridot adunk, és az elegyet 180 °C-ra melegítjük. A lombikba összesen 17 órán át klórgázt vezetünk. 4 óra elteltével az elegy hőmérsékletét 200 °C-ra növeljük, és a továbbiakban az elegyet 196–200 °C-on tartjuk. A reakció menetét az elegyből óránként vett minták gáz–folyadék–kromatográfiás elemzésével követjük (a kromatográf adatai a következők: 5' 10 % OV 210 oszlop; 110–180 °C 15 °C/perc hőmérséklet-emelkedéssel; hordozógáz sebessége: körülbelül 50 ml/perc).

Az utolsó minta elemzési adatai szerint a reakcióelegy 8 % reagálatlan 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridot, 19 % 3,4-diklór-5-nitro-benzo-trifluoridot, 63 % 3,4,5-triklór-benzo-trifluoridot és 10 % 2,3,4,5-tetra-klór-benzo-trifluoridot tartalmaz.

2. példa

4-Klór-3-nitro-benzo-trifluorid klórozása

67,65 g (0,3 mól) 4-klór-3-nitro-benzo-trifluorid, 2,29 g kén-monoklorid és 2,75 g vas(III)-klorid elegybe melegítés közben, összesen 13,5 órán át, 20–30 ml/perc sebességgel klórgázt vezetünk. A reakcióelegyet 6,5 órán át 118–120 °C-on, 4 órán át 133–137 °C-on, végül a fennmaradó 3,5 órán át 152–156 °C-on tartjuk.

A kapott elegy gáz–folyadék–kromatográfiás elemzés alapján 8,2 % 3,4-diklór-benzo-trifluoridot, 1,6 % 3,4-diklór-5-nitro-benzo-trifluoridot és 90,1 % reagálatlan 4-klór-3-nitro-benzo-trifluoridot tartalmaz.

3–9. példa

4-Klór-3,5-dinitro-benzo-trifluorid klórozása

A reakciót teflonbevonatú lapátkeverővel, hőmérővel, gázbevezető üvegcsővel, valamint desztilláló hűtőhöz és szedőhöz csatlakoztatott, 17 cm hosszú üvegspirállal töltött, 1,3 cm átmérőjű üvegszloppal fel-

szerelt, 150 ml űrtartalmú, barna színű, négynyakú gömblombikban végezzük. A lombikot olajfürdőn melegítjük.

5 A lombikba 135,25 g (0,5 mól) 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridot mérünk be, és 70 °C-ra melegítjük. Ezután megindítjuk a keverőt, és az ömledékhez hozzáadjuk az I. táblázatban feltüntetett kénvegyületet és fémsót. Az elegyet az I. táblázatban feltüntetett hőmérsékletre melegítjük, majd megkezdjük a klórgáz bevezetését. A kísérletekben a klórgáz bevezetésének sebességét nem regisztráltuk; a bevezetési sebesség 0,5 g/perc nagyságrendű volt. A munkanap végén a kísérleteket leállítjuk, és a reakcióelegybe 30 percig nitrogéngázt vezetve a klórgáz fölöslegét kiűzzük.

10 A reakciókörülményeket és az eredményeket az I. táblázatban foglaljuk össze.

Az I. táblázatban feltüntetett betűjelzések jelentése a következő:

20 (A) 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluorid,
(B) 3,4-diklór-5-nitro-benzo-trifluorid,
(C) 3,4,5-triklór-benzo-trifluorid,
(D) 2,3,4,5-tetra-klór-benzo-trifluorid.

Megjegyzések az I. táblázathoz

25 3. példa: 14 órás reakció után kevés triklór-vegyület képződik. 25 óra elteltével a triklór-vegyület mennyisége 60 %-ra nő, ami további 4 óra alatt már nem változik.

30 4. példa: 14 órás reakció után 37 % triklór-vegyület képződik. Ekkor a reakció leáll. Az elegyhez további katalizátort adva a reakció 10 órán át folytatódik és 58 % triklór-vegyület képződik, majd a reakció leáll. További katalizátoradagolással hozamnövekedés nem érhető el.

35 5. példa: 18 órás klórozás eredménye. A reakció – a 4. példa adataival összehasonlítva – igen lassú.

40 6. példa: A klórozás 27 órán át tart; a reakciósebesség a 3. példában elérhetőhöz hasonló.

I. táblázat

A példa száma	Hőmérséklet (°C)	A kénvegyület neve	A mennyisége (g/g, mól)	A fémsó neve	A mennyisége (g/g, mól)	A végtermék összetétele, %			
						(A)	(B)	(C)	(D)
3.	200	tio-fenol	3,1/0,028	AlCl ₃	3,7/0,028	13	25	60	2
4.	200	p-metil-tio-fenol	3,5/0,028	AlCl ₃	3,7/0,028	13	24	58	–
5.	200	tio-benzoészav	3,9/0,028	AlCl ₃	3,7/0,028	11,5	24,5	60,5	–
7.	200	difenil-diszulfid	6,1/0,028	AlCl ₃	3,7/0,028	11	21	59	9
8.	150	difenil-diszulfid	6,1/0,028	FeCl ₃	4,6/0,028	64	22	2	3
9.	170	bisz(fenil-tio)-etán	6,9/0,028	AlCl ₃	3,7/0,028	1	3	90	6
	180								(egyéb)
	190								

7. *példa*: 13 órás reakció után 64 % triklór-vegyületet kapunk; további 4 óra elteltével ez az érték 59 %-ra csökken.
8. *példa*: 150 °C-on nem észlelhető reakció. A reakció 160 °C-on is igen lassú, 2 óra elteltével azonban 5 % pentaklór-vegyület képződik. 170 °C-on további 4,5 óra alatt 3 % tetraklór- és 7 % pentaklór-vegyület képződik.
9. *példa*: A reakció 190 °C alatti hőmérsékleteken igen lassú. A reakció 190 °C-on 26 órát igényel.

10. *példa*4-Klór-3,5-dinitro-benzo-trifluorid klórozása
lassú klórbevezetéssel

Kettős turbinakeverővel, hőmérővel, gázbevezető üvegcsővel és vízhűtéses hűtőn keresztül szedőhöz csatlakozó desztilláló feltéttel felszerelt, 1000 ml űrtartalmú reaktorba 1082 g (4,0 mól) 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridot mérünk be. A reaktort 70 °C-ra melegítjük, az ömledékhez 8,0 g 1,2-bisz(fenil-tio)-etánt és 4,1 g alumínium-kloridot adunk, majd az elegyet 200 °C-ra melegítjük. A lombikba 97 órán át 0,12 g/perc sebességgel klórgázt vezetünk. A reakció menetét gáz-folyadék-kromatográfias elemzéssel követjük az 1. példában ismertetett körülmények között.

Az utolsó minta elemzési adatai szerint a reakcióelegy nem tartalmaz reagálatlan kiindulási anyagot; az elegy 1 % 3,4-diklór-5-nitro-benzo-trifluoridot és 98,7 % 3,4,5-triklór-benzo-trifluoridot tartalmaz.

A reakcióelegyet lehűtjük, a klórgázt nitrogéngáz bevezetésével kiűzzük, majd a terméket szűrőre viszszük, 5 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid-oldattal háromszor mossuk, végül vízzel lúgmentesre mossuk.

920,2 g terméket kapunk, amely 98,7 %-os tisztaságú; a 3,4,5-triklór-benzo-trifluorid hozama tehát 98,7 % a 3,4,5-triklór-benzo-trifluorid hozama tehát 91,0 %.

11–20. *példa*

A 10. példában közöltek szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy a kénvegyület típusát és a klórozás idejét a II. táblázatban megadott módon változtatjuk. A reakcióelegyhez egyes esetekben szárított vagy nem szárított metil-etil-keton (MEK) oldószert és korróziógátló anyagot adunk. Az eredményeket a II. táblázatban közöljük.

A 11–13. példában az elegyet 400 fordulat/perc, az összes további példában 500 fordulat/perc sebességgel keverjük.

Megjegyzések a II. táblázathoz

11. *példa*: A nátronüveg 0,175 mm/év sebességgel korrodeál. A folyadékvonallal alatt igen csekély korrózió észlelhető.

12. *példa*: A nátronüvegen korrózió nem észlelhető. * Kevés mechanikai veszteség.

13. *példa*: Az üveg korróziósebessége a folyadéktérben 1,0 mm/év, a gáztérben 1,0 mm/év.

16. *példa*: A végtermék gáz-folyadék-kromatográfias elemzés szerint 1,6 % tetraklór-vegyületet tartalmaz.

17. *példa*: A végtermék 1,3 % tetraklór-vegyületet tartalmaz.

19. *példa*: * Szivárgás miatti anyagvesztés.

II. táblázat

A példa száma	Korróziógátló anyag	MEK	A kénvegyület neve	A kénvegyület tömege, g	A klórozás ideje, óra	Hozam, g	Tisztaság, %	Hozam, %
11.	21,6 g szilikagél SD210	nincs	1,2-bisz(fenil-tio)-etán	8,0	97	911	98,1	89,9
12.	43 g MgCl ₂	szárított	1,2-bisz(fenil-tio)-etán	8,0	103	538	91,3	49,2
13.	nincs	szárított	1,2-bisz(fenil-tio)-etán	8,0	115	867	89,7	77,9
14.	43 g CaCl ₂	szárított	1,2-bisz(fenil-tio)-etán	8,0	89	884	91,05	78,0
15.	43 g CaCl ₂	szárítatlan	1,2-bisz(fenil-tio)-etán	8,0	90	855	92,75	75,8
16.	nincs	nincs	tio-fenol	3,5	76	903	97	87,8
17.	nincs	nincs	tio-benzoészav	4,4	93	971	94,6	92,1
18.	nincs	nincs	4,7-ditia-dekán	6,5	101	893	94,45	84,5
19.	nincs	nincs	2,2,7,7-tetra- <i>tert</i> -etil-3,6-ditia-ol-tán	6,6	101	694	89,9	—
20.	nincs	nincs	tio-krezol	4,0	96	901	94,8	85,6

21. példa

3,4,5-Triklór-benzo-trifluorid előállítás
4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridból

Ebben a példában összehasonlítás céljából a technika állásának megfelelő ismert eljárást írjuk le.

(a) lépés:

4-Klór-3,5-diamino-benzo-trifluorid
előállítása

43 kg 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluorid, 150 liter izopropanol és 43 kg vaspapor keverékét forrásig melegítjük, majd a reakcióelegyhez részletekben, 3 óra alatt 4,77 liter 36 tömeg/térfogat%-os sósavoldat és 56 liter víz elegyét adjuk. Exoterm reakció zajlik le; a reakcióelegy a fejlődő reakcióhő hatására forrásban marad. A sósavoldat beadagolása után az elegyet további 2 óra 15 percen át visszafolyatás közben forraljuk, majd az izopropanolt és a vizet 4 óra alatt ledesztilláljuk. A maradékhoz 100 liter diklór-metánt és Hyflo Supercel kereskedelmi nevű, diatomaföldet tartalmazó szűrési segédanyagot adunk, a szuszpenziót összekeverjük, majd a szűrletet és a mosófolyadékot bepároljuk. Az olajos maradékot tálcákra öntjük, és megszilárdulni hagyjuk. 28 kg (84 %) 4-klór-3,5-diamino-benzo-trifluoridot kapunk; op.: 79–85 °C.

(b) lépés:

3,4,5-Triklór-benzo-trifluorid
előállítás

75 liter, –10 °C-ra hűtött tömény vizes sósavoldatba keverés közben, lassú ütemben 10,5 kg nátrium-nitrit 22,5 liter vízzel készített oldatát és 7,5 kg 4-klór-3,5-diamino-benzo-trifluorid 22,5 liter diklór-metánnal készített oldatát adagoljuk. A reagensek beadagolása 6 órát vesz igénybe; eközben az elegyet –12 és –6 °C közötti hőmérsékleten tartjuk. A reakcióelegyet további 30 percig –6 és –9 °C közötti hőmérsékleten keverjük, majd lassú ütemben 7 kg réz(I)-klorid és

40 liter tömény vizes sósavoldat elegyéhez adjuk, miközben az elegy hőmérsékletét vízhűtéssel 13 és 23 °C közötti értéken tartjuk. A reakcióelegyet 90 percig 15 °C-on keverjük, majd a diklór-metános fázist elválasztjuk, és a vizes fázist kétszer 20 liter diklór-metánnal extraháljuk. A diklór-metános oldatokat egyesítjük, háromszor 30 liter vízzel mossuk, és a diklór-metánt lepároljuk. A kapott 6,06 kg olajos maradékot 30 Hgmm nyomáson desztilláljuk. A 3,4,5-triklór-benzo-trifluoridot (fp.: 84–92 °C) a kiindulási 4-klór-3,5-diamino-benzo-trifluoridra vonatkoztatva 36 %-os hozammal kapjuk.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek – a képletben X hidrogénatomot vagy nitrosoportot jelent – legalább egy nitrosoportjának klóratomra cserélésére, *azzal jellemezve*, hogy az (I) általános képletű vegyületeket azok tömegére vonatkoztatva 0,1–10 tömeg% Friedel–Crafts-katalizátor és kén-monoklorid vagy két vegyértékű szerves kénvegyület 0,9:1–1:0,9 molarányú keverékéből álló katalizátorkeverék jelenlétében, adott esetben karbonilcsoportot tartalmazó oldószerben, 150–220 °C hőmérsékleten molekuláris klórral reagáltatjuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy Friedel–Crafts-katalizátorként alumínium-trikloridot vagy vas(III)-kloridot használunk.
3. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy két vegyértékű szerves kénvegyületként tio-fenolt, p-tio-krezolt, dodecil-mercaptánt, tio-benzooesavat, difenil-diszulfidot vagy 1,2-bisz-(fenil-tio)-etánt használunk.
4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót folyadékfázisban, atmoszferikus nyomáson, 130–210 °C hőmérsékleten végezzük.
5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű vegyületként 4-klór-3,5-dinitro-benzo-trifluoridot használunk.

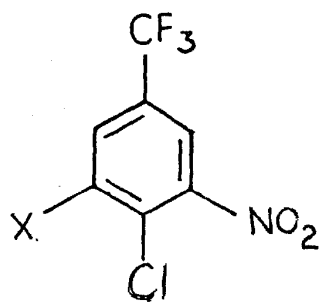
I db ábra

196 349

Nemzetközi osztályozás:

C 07 C 25/00;

C 07 C 79/12



(1)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Hlmer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet