



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

219 568 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 93 02620
(22) A bejelentés napja: 1992. 03. 20.
(30) Elsőbbségi adatok:
07/680,468 1991. 04. 04. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 92/02425
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/17441

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 249/02

C 07 C 231/10

C 07 C 41/56

(40) A közzététel napja: 1994. 07. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2001. 05. 28.

(72) Feltaláló:

Rodriguez, Gilbert, Rodeo, Kalifornia (US)

(73) Szabadalmas:

ZENECA Ltd., London (GB)

(74) Képviselő:

Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó Szabadalmi
és Védjegy Iroda, Budapest

(54) **Eljárás formaldehiddel végzett kémiai reakciók lefolytatására
és aromás azometin előállítására**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás formaldehiddel végzett kémiai reakciók lefolytatására oly módon, hogy a formaldehidet formaldehid-alkohol komplex alakjában alkalmazzák. A formaldehid-alkohol komplexet úgy állítják

elő, hogy paraformaldehidet katalitikus mennyiségű bázis jelenlétében alifás alkohollal hoznak érintkezésbe. Az eljárás előnyösen alkalmazható aromás azometinek előállítására.

A találmány tárgya eljárás formaldehiddel végzett kémiai reakciók lefolytatására.

A találmány formaldehidreagens vegyi folyamatokban vagy reakciókban történő alkalmazására vonatkozik, különösen olyan folyamatokban, amelyeket víz jelenlétében folytatnak le vagy amelyekben valamennyi víz képződik. A találmány az egyik előnyös fogatosítási mód esetében azometinek előállítására irányuló eljárás, amelynek során anilint formaldehiddel reagáltatunk, valamint egy halo-acetanilidek előállítására irányuló eljárás anilinekből, ahol ez utóbbiakat azometinek előállítása céljából formaldehiddel reagáltatjuk, az azometint sav-halogeniddel hozzuk reakcióba és ha a végtermék N,N-diszubsztituált halo-acetanilid, tovább reagáltatjuk egy megfelelő reagenssel, például egy alkohollal.

Ilyen típusú – halo-acetanilidet eredményező – eljárásokat írnak le például az US 3.630.716, 3.637.847 és 4.097.262 számú szabadalmi leírásokban. Mindhárom szabadalom első lépése azometin előállítása kívánt esetben szubsztituált anilin és formaldehid reakciójával az (A) reakcióegyenlettel ábrázolt módon.

Az ilyen eljárásokban a formaldehid fizikai állapota és jellege kezelési és visszanyerési problémákat okozhat. A formaldehid általában vagy vizes oldatban – például formalinként – vagy szilárd paraformaldehid formájában áll rendelkezésre. A formalin – folyadék lévén – könnyebben kezelhető, mint a szilárd anyag, de a formalinhoz kötődő nagy mennyiségű víz és alkohol elhelyezése problémát jelent. A paraformaldehid – polimer szilárd anyag lévén – kevésbé reakcióképes és polimer szennyezéseket okozhat. Továbbá, ha a reakcióelegyből el kell távolítani a reagálatlan paraformaldehidet, szűrésre vagy megnövelt hőmérsékleten végzett szublimálásra lehet szükség. Ezeket egyrészt drága és nagy karbantartást igénylő berendezésekben lehet végezni, vagy a megnövelt hőmérséklet következtében a kívánt termék elbomlásához, valamint a kondenzcsövekben és más készülékekben paraformaldehid-lerakódáshoz vezethetnek. Ezenkívül a formaldehid említett szennyezői az eljárás végigmenve a végterméket szennyezhetik.

Az US 3.630.716 és 3.637.847 számú szabadalmak (a 36–47. példa mindkét leírásban) különböző anilinek és trimer trioxi-metilén formában alkalmazott formaldehid reakcióját írják le. E példák némelyikében a reakciót kis mennyiségű trimetil-amin jelenlétében, metanolban végzik, míg más példákban nem használtak trimetil-aminot vagy metanol. A GB 1.078.072 számú szabadalom ezt látszik megmagyarázni azzal, hogy az olyan „bázikus katalizátorok”, mint a trimetil-amin a formaldehidben levő hangyasavnyomok semlegesítésére szolgálnak. A szabadalom mindamellett rámutat arra, hogy a reakció katalizátor nélkül is végbemegy és ezt mutatják be a két US szabadalom más példái, amelyekben katalizátort nem használtak.

Két újabb szabadalom megoldást javasol a fentiekben említett formaldehidkezelési problémára.

Az US 4.399.306 számú szabadalom az N-alkoxi-alkil-halo-acetanilid előállítására irányuló, számos fortélyt magában foglaló eljárást ír le, amelyek némelyike a

formaldehidkezelés problematikájára vonatkozik. A szabadalom rámutat arra, hogy az azometin-előállító lépésben a formaldehidet általában feleslegben használják, a formaldehid sztöchiometrikus mennyisége nem eredményezi azt, hogy az anilin reakciója teljessé váljék. A szabadalom továbbá utal a reakciótermékben levő formaldehid által okozott problémákra, beleértve azt, hogy megjelenhet szennyezésként az azometinben, valamint a halo-acetanilid végtermékben. Ez a szabadalom olyan eljárást ajánl, amelyben az azometinszármazék előállítására apoláris oldószerben sztöchiometrikus mennyiségű vizes formaldehidoldatot használnak, majd dehidratálást végeznek. A vizes formaldehidoldatot 80–140 °C-on távolítják el. Azonban, amint ezt már a fentiekben kifejtettük, az így eltávolított vizes formaldehidet el kell dobni.

Az US 4.491.672 számú szabadalom a formaldehid alkalmazásából eredő problémákat úgy szándékozik megoldani, hogy az azometingyártást oldószer nélkül valósítja meg, majd a vizet 50 kPa-nál alacsonyabb nyomáson ledesztillálja és a desztillációt 160 °C-nál alacsonyabb forráspontú alkohol jelenlétében végzi. Ebben az eljárásban az alkalmazott formaldehid gáz-halmazállapotú vagy olyan vegyület, amelyből a „reakció körülményei között formaldehid képződik”, például paraformaldehid vagy trioxán. A paraformaldehid használata látszik előnyösebbnek.

A találmány azonban a formaldehidet olyan alakban nyújtja, amely sokkal reakcióképesebb és jobban használható, ezenfelül visszanyerhető és az eljárásban újra felhasználható.

Röviden, a találmány általánosságban eljárást biztosít vegyi eljárásban vagy reakcióban alkalmazható formaldehidreagens előállítására, amelynek során formaldehidet 0,25–3 mólekivalens alifás alkohollal hozunk érintkezésbe katalitikus mennyiségű bázis jelenlétében és az így érintkezésbe hozott terméket használjuk formaldehidreagensként az eljárásban vagy reakcióban.

A találmány szerinti eljárás egy speciális fogatosítási módja szerint aromás azometint állítunk elő anilin és formaldehid reagáltatásával oly módon, hogy a formaldehidet úgy állítjuk elő, hogy (a) paraformaldehidet 0,25–3 mólekivalens alifás alkohollal hozunk érintkezésbe katalitikus mennyiségű bázis jelenlétében és (b) az (a) lépésben kapott terméket anilinnel hozzuk érintkezésbe azometin előállítására.

A találmány szerinti eljárással a formaldehid reakcióképes alakját állítjuk elő olyan vegyi eljáráshoz vagy reakcióhoz, amelyben a formaldehid a reagens, előnyösen olyanhoz, amelyben víz van jelen vagy az képződik. A víz legfeljebb 300 mol% mennyiségben lehet jelen. Az eljáráshoz vagy reakcióhoz a formaldehidet olyan termék alakjában biztosítjuk, amelyet úgy állítunk elő, hogy szilárd paraformaldehidet 0,25–3 mólekivalens (fentiekben definiált) alifás alkohollal és katalitikus mennyiségű bázissal hozunk érintkezésbe. Kényelmi szempontból ennek a lépésnek a termékét „formaldehid-alkohol komplex”-ként említjük, bár más terminológia is használható.

Az érintkeztetés során szilárd paraformaldehidet rövid szénláncú alifás alkohollal és katalitikus mennyisé-

gű bázissal keverünk össze, amely a paraformaldehid alkoholos depolimerizációjára szolgál. Az eljárásban használt alkohol olyan rövid szénláncú alifás alkohol, amely egyenes vagy elágazó láncú, 1–4 szénatomos, előnyösen 1–2 szénatomos alkilcsoportot tartalmaz. A találmány szerinti eljárásban a formaldehidre számítva 0,25–3 mólekvalens, előnyösen 0,35–2 mólekvalens, különösen 0,35–1 mólekvalens mennyiségű alkoholt használunk.

A formaldehid-alkohol komplex előállítását előnyösen körülbelül 85–95 °C-on végezzük. A reakcióban jelen lehet valamilyen közömbös oldószer, például valamilyen aromás oldószer, így például xilol, de az oldószer használata nem kötelező. Azt tapasztaltuk, hogy az ily módon előállított formaldehid-alkohol komplex egy évig, vagy még tovább is tárolható és stabil marad. Következésképpen, lehetőség van arra, hogy ebből a komplexből egyszerre jelentős mennyiséget állítsunk elő, amely azután szükség szerint használható.

Az alkalmazott bázis szerves vagy szervetlen bázis lehet, így alkálifém-hidroxid, -alkoxid, -karbonát vagy -oxid, vagy egy tercier amin. Előnyösen tercier aminosokat használunk. Ezen módszer tipikus katalizátorai a nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid, nátrium-metilát, trialkil-amin, így trimetil-amin, trietil-amin és tri-n-butil-amin és heterociklusos amin, beleértve a piridint, N-alkil-piperidineket és -pirrolidint (például N-etil-piperidint és N-metil-pirrolidint), tetraalkil-guanidinokat és kondenzált gyűrűs biciklusos aminosokat, így az 1,8-diaza-biciklo[5,4,0]undeka-7-ént és 1,5-diaza-biciklo[4,3,0]non-5-ént. A bázikus katalizátort általában a formaldehidre számítva 0,01–1 mólekvalens, előnyösen 0,01–0,05 mólekvalens mennyiségben alkalmazzuk.

Anélkül, hogy bármiféle teóriát állítanánk fel, elképzelhetőnek tartjuk, hogy a paraformaldehidből és alifás alkoholból képződő termék olyan komplex, amely a formaldehid hemiacetálja vagy diacetálja vagy ezeket foglalja magában. Ilyen hemiacetálok előállítását írja le J. Frederick Walker *Formaldehyde* c. könyvének például a 202. oldalán. Mindenesetre, eltekintve a formaldehid fizikai vagy kémiai formájától, azt tapasztaltuk, hogy ennek a technikának az alkalmazásával az anilin és formaldehid közötti reakció csaknem pillanatszerűen megy végbe, ellentétben az ismert módszerekkel, amelyeknek esetében a reakció sokkal lassabb. Ezen túlmenően az ismert módszerekkel ellentétben, amelyekben jelentős formaldehidfelesleget alkalmaznak – például az US 4.399.306 és 4.491.672 számú szabadalmak szerint –, csak igen kis formaldehidfeleslegre van szükség.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös foganatosítási módja értelmében aromás azometint állítunk elő ilyen alkohol-formaldehid komplex alkalmazásával az (A) reakcióegyenleten bemutatott reakcióval.

Az eljárásban kívánt esetben szubsztituált anilint formaldehiddel reagáltatunk, ennek során azometin és víz keletkezik.

Az anilin általában (I) általános képletű, ahol R hidrogénatomot vagy egy vagy több olyan szubsztituenszt jelent, amely a formaldehiddel viszonylag kismértékben reakcióképes, különösen alkil-, alkoxycsoport vagy

halogénatom; n értéke általában 0–5, előnyösen 0, 1, 2 vagy 3. A herbicid anilideket vagy halogénezett anilideket gyakran egy vagy több orto-helyzetben levő szubsztituenszt tartalmazó anilimból állítják elő. Ebben az eljárásban alkalmazott néhány tipikus – herbicid anilidek vagy halogénezett acetanilidek előállítására használatos anilin – a 2,6-dimetil-anilin, 2,6-diethyl-anilin, 2-metil-6-etil-anilin, 2-metil-6-tercier-butil-anilin, 2-tercier-butil-6-halogénezett-anilin, 2,4-dimetil-anilin, 2-tercier-butil-5,6-dimetil-anilin, 2,6-dimetil-3,4,5-triklór-anilin, 2-metil-anilin, 2-etil-anilin, 2-metoxi-anilin, 2-etoxi-anilin és egyéb, a leírás technikaállását ismertető részében említett anilin.

Ha egy többlépéses, herbicid halo-acetanilid előállítására szolgáló eljárásban az első lépés az azometin előállítása, a végtermék (tipikusan alfa-halo-acetanilidnek vagy közönségesen alfa-klór-acetanilidnek nevezik) a (II) általános képletnek felel meg, ahol R és n a fentiekben megadott jelentésű; X halogénatomot, rendszerint klór- vagy brómatomot, különösen klóratomot jelent és R₁ számos olyan szubsztituens valamelyike, amely herbicid vegyületeken előfordul, leggyakrabban különféle alkil- és alkoxi-alkil-csoport. Egyéb szubsztituenseket például az US 4.097.262 számú szabadalom ír le.

Amint az az irodalomból ismert, az anilin és formaldehid reakcióját általában olyan szénhidrogén oldószerben végzik, amely vízzel azeotrop elegyet képez az oldószer visszafolytatási hőmérsékletén. A legjellemzőbb oldószerek aromás oldószerek, így a benzol, toluol és xilol és alifás és cikloalifás oldószerek, így az n-hexán, n-heptán és ciklohexán. A reakció visszafolytatási hőmérséklete oldószertől függően 80 és 140 °C közötti lehet. Az előnyös reakció-hőmérséklet 80 és 100 °C közötti, ezt az oldószertől és/vagy nyomástól függően választjuk meg.

Az azometin előállítását a találmány szerint egy vagy két lépésben vagy reaktorokban végezhetjük.

A kétlépéses megvalósítás esetében az első lépésben formaldehid-alkohol komplexet állítunk elő oly módon, hogy megfelelő berendezésben egyesítjük a paraformaldehidet, az alkoholt és a bázikus katalizátort, majd a képződött reakcióterméket oldószerben anilinreagenssel hozzuk érintkezésbe. Ezt a kétlépéses eljárást két különálló készülékben végezhetjük, az egyikben a formaldehid-alkohol komplexet állítjuk elő, a másik a formaldehid (komplexvegyület) és az anilin közötti reakció megvalósítására szolgál. A kétlépéses eljárás egy készülékben is végrehajtható, ebben az esetben először elkészítjük a formaldehid-alkohol komplexet, majd hozzáadjuk az anilint és az oldószert és a hőmérsékletet az oldószer visszafolytatási hőmérsékletére növeljük.

Az egy lépéses eljárás esetében az összes anyagot – a paraformaldehidet, alkoholt, bázikus katalizátort és az oldószert – ugyanabban a reaktorban keverjük össze a reakció-hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten. Majd ezt követően a reaktor hőmérsékletét a reakcióhoz szükséges hőmérsékletre növeljük. A hőmérséklet növelése során a paraformaldehid, alkohol és bázikus katalizátor reakciójával végbemegy a formaldehid-alkohol komplex képződés és amint elérjük a megfelelő

reakció-hőmérsékletet, a komplex és anilin reakciójából azometintermék keletkezik.

A találmány szerinti eljárás előnye az ismert eljárásokhoz képest az, hogy az azometin előállítását általában visszafolyató hűtő alatti forralással végezzük. A szilárd paraformaldehidet alkalmazó ismert eljárásban a paraformaldehidet melegíteni kell, ez szublimál és lerakódik a hűtőben. A találmány szerinti eljárással elkerüljük ezt az eltömődési problémát. A formaldehid vagy a formaldehid-alkohol komplex kondenzál és folyékony formaldehidkomplexet kapunk.

A találmány szerinti eljárás alkalmazásának másik előnye az, hogy a formaldehid-alkohol komplex és anilin között végbemenő reakció csaknem pillanatszerűen zajlik le.

Az azometin előállítására szolgáló – formaldehid-reagens és anilin között végbemenő – reakciót általában az irodalomból ismert módon valósítjuk meg. Az eljárás kezdetén a reakciórendszerben csekély mennyiségű víz (anilinre számítva legfeljebb néhány molekvi-valens) jelenléte megengedhető és tulajdonképpen elősegítheti a reakció iniciálását. Tehát a jelen levő víz vélhetően segíti a bisz(alkoxi-metil)-anilin-szennyező képződésének a minimalizálását.

Természetesen a formaldehid-anilin reakció során is képződik víz. Ezt a reakciótermékből desztillációval távolítjuk el. A formaldehidet és alkoholt és/vagy formaldehid-alkohol komplexet szintén desztillációval távolítjuk el. A jelen eljárásban a desztillációt előnyösen folyamatosan végezzük a reakció folyamán, és röviddel azután kezdjük, hogy a reakció beindult. A vizet az oldószerrel együtt távolítjuk el. Az oldószertől függően a desztilláció azeotrop vagy zeotrop. A reakció lefutását gázkromatográfus analízissel vagy egyéb monitorteknikával – például a kondenzátumminta nedvességtartalmának vizsgálatával – követhetjük. Gázkromatográfus analízist használhatunk a reakciótermék azometintartalmának ellenőrzésére és a reakciót általában befejezettnek tekinthetjük, amikor az azometintartalom (az azometin a reagálatlan anilin arányában kifejezve) 98% körül van (vagy másként, ha a visszamaradt anilintartalom 2%-nál kevesebb). Ha a nedvességtartalmat vizsgáljuk, a reakciót akkor tekinthetjük befejezettnek, ha a desztillátum nedvességtartalma 150 ppm-nél alacsonyabb.

Amikor a reakció befejeződött, a terméket környezeti hőmérsékletre hűtjük.

A formaldehid-alkohol komplex alkalmazásának további előnye – mind általánosságban, mind az azometin előállítási eljárásában – az, hogy a komplex a reakcióelegyből könnyen elpárologtatható. Az azeotrop desztillációnál nyert kondenzátum reagálatlan formaldehidet, alkoholt, oldószert, vizet és bázist (ha szerves bázist, például tercier amint használunk) tartalmaz. Ezt a kondenzátumot szerves és vizes fázisra bonthatjuk, amelynél a formaldehid legnagyobb részét a vizes fázis tartalmazza. Ha szükséges, a vizes fázist a formaldehid és/vagy az alkohol eltávolítása céljából kezelhetjük, szükség esetén tovább kezeljük és eldobjuk. A szerves fázis újra felhasználható a következő folyamatban a paraformaldehid oldására.

Ha halogén-acetanilideket állítunk elő azometinen keresztül, az azometinből előállított reakcióterméket megfelelő hőmérsékletre hűtjük és szokásos módon megfelelő oldószerben (amely az azometin előállítási eljárásában is alkalmazott aromás vagy alifás szénhidrogén lehet) halogén-acetilező szerrel, rendszerint klór-acetil-kloriddal reagáltatjuk. Ennek a reakciónak a végterméke (II) általános képletű 2- vagy alfa-halogén (előnyösen klór)-N-halogén-metil (előnyösen klór-metil)-acetanilid, ahol X halogénatomot (rendszerint klór- vagy bróm-atomot) jelent és R₁ halogén-metil-csoportot (így klór-metil- vagy bróm-metil-csoportot) képvisel. Ilyen típusú halogén-acetanilid növényvédő szereket írnak le az US 3.630.716 és 3.637.847 számú szabadalmakban.

Kívánt esetben a halogén-acetanilideket alifás alkohollal tovább reagáltatva N-alkoxi-alkil-alfa-halogén-acetanilidet állíthatunk elő, amint azt például az US 4.399.306 számú szabadalom leírja.

Azt tapasztaltuk, hogy ha a jelen találmányt azometin előállítására használjuk, javíthatjuk a halogén-acetanilid végtermék tisztaságát vagy hozamát vagy mindkettőt, különösen, ha háromlépéses eljárást használunk N-alkoxi-alkil-alfa-klór-acetanilid előállítására.

A hagyományos, anilinból kiinduló halogén-acetanilid-előállító eljárásokban a különböző lépéseket rendszerint külön reaktorokban vagy készülékekben hajtják végre, a reakcióterméket minden egyes lépés után elkülönítik, hűtik és tisztítják. Ha előnyösebb vagy kényelmesebb, halogén-acetanilideket – beleértve az N-alkoxi-alkil-alfa-halogén-acetanilideket – hasonlóképpen állíthatunk elő a találmány szerinti eljárással előállított azometint tartalmazó reakciótermékekből. Azonban azt is tapasztaltuk, hogy a találmány alkalmazásával megfelelő minőségű, azometint tartalmazó reakcióterméket állíthatunk elő és a következő lépéseket ugyanabban a reaktorban végezhethetjük anélkül, hogy a terméket a lépések között tisztítani kellene. Ez a teljes halogén-acetanilid-előállítás „egyedényes” megvalósítását teszi lehetővé.

Egy ilyen egyedényes eljárás gazdasági és környezeti előnyökkel járhat. Lényegesen csökken a beruházási költség. Kevesebb mosási lépés szükséges, csökken a folyékony hulladék mennyisége. A befejező lépésben visszanyert szilárd ammónium-klorid viszonylag tiszta és például galvanizálási, robbanóanyag-ipari stb. célra használható (vagy eladható).

A találmányt az alábbi példákon mutatjuk be.

1. példa

Ez a példa a kétlépéses azometin-előállítási eljárás végrehajtását mutatja be, ahol először a formaldehid-reagenst állítjuk elő, majd ezt anilinreagenssel hozzuk reakcióba.

A) Formaldehidreagens előállítása

Egy reaktorba beadagolunk 3,0 mol paraformaldehidet, 3,0 mol etanolt, 0,01 mol trietil-amint, 1,0 mol xilolt és 0,5 mol vizet. Az elegyet 85–90 °C-ra felmelegítjük és az oldat kitisztulásáig keverjük.

B) Egy reaktorba beadagolunk 1 mol 2-metil-6-etil-anilint és 2 mol xilolt. A reaktor tartalmát körülbelül 90 °C-ra melegítjük.

A reagáltatást atmoszferikus nyomáson, azeotropos desztillációval végezzük, a kezdeti hőmérséklet 95 °C, amely 126 °C-ra emelkedik. A reakcióelegyet a desztilláció alatt nitrogén bevezetésével keverjük. A formaldehid-etanol komplexet az azeotrop desztilláció során lassan vezetjük be öt, egyenként körülbelül 0,5 mólos részletben. A reakció lefutását ez idő alatt gázkromatográfus terület%-os analízissel ellenőrizzük. Ezt úgy végezzük, hogy a reakcióelegyből kivett mintából 2 cseppet körülbelül 4 csepp klór-acetil-kloridhoz és körülbelül 3 ml kloroformhoz adunk N-klór-metil-alfa-klór-acetanilid előállítására céljából. A keletkező keveréket gázkromatográfba fecskendezzük és kiszámítjuk ennek a vegyületnek a megfelelő, N-klór-metil-csoportot nem tartalmazó halo-acetanilidhez viszonyított terület% koncentrációrányát. Ez az anilid a klór-acetil-klorid és a reagálatlan anilin reakciójából keletkezik. A reakciótermék világos borostyánszínű. Az N-klór-metil-származék fentiekben megadott módon végzett analízise azt mutatja, hogy az N-klór-metil-származék terület%-a (az azometinre vonatkozóan) 96–97% és a kiindulási aniliné 2–3 terület%.

2. példa

Ez a példa az N-alkoxi-alkil-alfa-klór-acetanilid háromlépéses előállítási eljárását mutatja be és az előállított, majd egy évnél hosszabb ideig tárolt formaldehid-alkohol komplex alkalmazását is szemlélteti.

A) Formaldehid-etanol komplex oldat előállítása

Keverővel, visszafolyató hűtővel és fűtőköpennyel ellátott reaktorba beadagolunk 20 mol paraformaldehidet, 20 mol etanolt és 0,4 mol trietil-amin. Az elegyet atmoszferikus nyomáson, visszafolyató hűtő alkalmazásával lassan forrásig melegítjük, ez körülbelül 90 °C-on kezdődik és a forralást addig folytatjuk, amíg az oldat kitisztul. A formaldehid-etanol komplex viszonylag tiszta, üledékmentes marad egy évnél hosszabb tárolás alatt is.

B) Azometin előállítása egy évnél hosszabb ideig tárolt formaldehid-alkohol komplexszel

Keverővel, visszafolyató hűtővel, fűtőköpennyel, csepegtetőtölcsérrel és kondenzátumszedő lombikkal ellátott reaktorba bemérünk 474 g (6 mol formaldehid) fentiek szerinti módon előállított, egyéves formaldehid-etanol komplex oldatot és 1696 g (16 mol) xilolt. Az elegyet körülbelül 90 °C-ra melegítjük és a xilol-komplex elegyhez fokozatosan 550 g (4,0 mol) 2-metil-6-etil-anilint adunk. Az elegyet az anilin adagolása során visszafolyató hűtő alatt forraljuk. Amikor az anilin adagolása befejeződött, a reaktort leválasztjuk és atmoszferikus nyomáson beindítjuk az azeotrop desztillációt. A reakcióelegy hőmérsékletét körülbelül 125 °C-ra hagyjuk emelkedni. Ezután a desztillációt vákuumban folytatjuk. A reakció előrehaladását az 1. példában ismertetett gázkromatográfus módszerrel ellenőrizzük. A reakció a desztilláció kezdetétől számított két órán belül teljessé válik. Körülbelül 1200 ml fejpárlatot kapunk. A reakció a terület%-analízis szerint az anilin-azometin konverzió körülbelül 98,4%.

C) N-Klór-metil-alfa-klór-acetanilid intermedier előállítása

A fentiekben kapott azometin intermediert körülbelül 80–90 °C-ra lehűtjük, 30 perc alatt hozzáadunk 484 g (4,2 mol) klór-acetil-kloridot és 424 g (4,0 mol) xilolt tartalmazó oldatot. A reakcióban gázkromatográfus terület%-analízis szerint az azometin konverziója N-klór-metil-alfa-klór-acetanilid intermedierré 96,7%.

D) 2-Metil-6-etil-N-etoxi-metil-2-klór-acetanilid előállítása

Az N-klór-metil-alfa-klór-acetanilidet tartalmazó reakcióelegyhez körülbelül 2208 g (48 mol) vízmentes etanolt adunk. A halo-acetanilid elegyhez 40 perc alatt adagoljuk az etanolt, miközben a hőmérsékletet 45–84 °C-on tartjuk. Az etanoladagolás végén körülbelül 66,3 g (3,9 mol) ammóniagázt vezetünk egy bemerülőcsövön keresztül körülbelül 50–60 °C-on a reakcióelegybe. Amikor a reakcióelegy pH-ja eléri a 8–9-et, leállítjuk az ammóniaadagolást és a reakciót teljessé váltaként tekintjük. Ebben a reakcióban a halo-acetanilid konverziója N-etoxi-metil-2-klór-acetaniliddé 98,6%.

Ezután a reakcióelegyet a szilárd ammónium-klorid eltávolítása céljából leszűrjük. A szűrőleplenyt a visszamaradó termék eltávolítása céljából kis mennyiségű xilollal átöblítjük. A tiszta szűrletet felfogjuk és körülbelül 800 ml 0,2 tömeg%-os HCl-oldattal mossák. Az elegy fázisait választótölcsérben elválasztjuk és a szerves fázist körülbelül két órán át 95 °C-on párologtatjuk. A végtermék körülbelül 1,0 tömeg% klórmetilezetlen halo-acetanilid szennyezést tartalmazó, 95,1 tömeg% tiszta klór-acetanilidet tartalmaz.

3. példa

Ez a példa a formaldehid-alkohol komplex és az azometin egy reaktorban történő előállítását mutatja be.

Keverővel, hűtővel és kondenzátumszedő lombikkal ellátott lombikba az alábbi anyagokat adagoljuk be egymás után:

paraformaldehid (91% tisztaságú, 52,8 g, 1,60 mol),
etanol (2B, 36,8 g, 0,80 mol),
trietil-amin (3,1 g, 0,03 mol),
xilol (850 g, 8,0 mol),
2-metil-6-etil-amin (98% tisztaságú, 138 g, 1 mol).

A reaktort lezárjuk és légköri nyomáson lassan forráshőmérsékletre fűtjük, a forrás körülbelül 90 °C-on kezdődik. Az elegyet körülbelül 15 percen át forraljuk visszafolyató hűtő alatt, majd azeotroposan megszáritjuk oly módon, hogy a desztillátumot kondenzátumszedőben gyűjtjük és a hőmérsékletet hagyjuk emelkedni. Az atmoszferikus desztillációt 115 °C eléréséig folytatjuk, majd vákuumdesztillációt végzünk. A hőmérsékletet körülbelül 115 °C-on tartjuk és a reaktor nyomását fokozatosan 39–41,6 kPa-ra csökkentjük.

A reakció teljessé válása után a terméket környezeti hőmérsékletre hűtjük. Ez a termék körülbelül 4,3 mol xilolt tartalmaz, tömege 600 g és a kívánt azometintartalma körülbelül 140 g. A felfogott desztillátum összterfoglata körülbelül 560 ml; ebből körülbelül 49 ml vizes.

4. példa

Ez a példa a találmány szerinti eljárás egyedényes fogantatási módját mutatja be 2-metil-6-etil-N-etoxi-

metil-2-klór-acetanilid előállítására 2-metil-6-etilanilinnél, egyetlen reaktorban.

A) *Aromás azometin intermediér előállítása*

Keverővel, hűtővel, fűtőköpennyel, csepegtetől-csérrel és kondenzátumszedő lombikkal ellátott reaktorba beadagolunk 95 g (1,2 mol), az 1. példában leírt módon előállított formaldehid-etanol komplex oldatot és 680 g (6,4 mol) xilolt. Az elegyet körülbelül 95 °C-ra melegítjük.

Ezután 20–30 perc alatt a formaldehidkomplex/xilol elegyhez 110 g (0,8 mol) 2-metil-6-etil-amint adunk körülbelül 95 °C-on. A reakcióelegyet pár percig visszafolyató hűtő alatt forraljuk. Ezután légköri nyomáson azeotrop desztillációt végzünk, amíg a hőmérséklet a 120 °C-ot el nem éri. Ezen a hőmérsékleten a desztillációt vákuumban (maximum körülbelül 32,5 kPa absz.) folytatjuk a reakció lejátszódásáig. A fejpárlat mennyisége, beleértve az atmoszferikus desztilláció során kapott párlatot is, 488 g (600 ml). 46 g vizes és 442 g szerves fázist kapunk. A desztillátum utolsó részletének nedvességtartalma körülbelül 100 ppm.

B) *N-Klór-metil-alfa-klór-acetanilid intermediér előállítása*

Az azometintartalmú reakcióelegyet körülbelül 70 °C-ra lehűtjük. Az azometinelegyhez lassan hozzáadjuk 97 g (0,84 mol) klór-acetil-klorid 130 g (1,2 mol) xilollal készített oldatát. A reakcióelegy hőmérsékletét a klór-acetil-klorid-adagolás időtartama alatt körülbelül 70 °C-on tartjuk. Az adagolás befejeztével a reakciót befejezettnek tekintjük. Az N-klór-metil-klór-acetanilid intermediér tisztasága 98,9%, és a klórmetilezetlen halo-acetanilid szennyező mennyisége – amint azt a gázkromatográfus analízis terület%-a mutatja – 1,06%.

C) *2-Metil-6-etil-N-etoxi-metil-2-klór-acetanilid termék előállítása*

Az N-klór-metil-alfa-klór-acetanilid intermediert tartalmazó reakcióelegyet körülbelül 50 °C-ra lehűtjük. Ezután fokozatosan 442 g (9,6 mol) vízmentes etanolt adjuk hozzá. Az etanoladagolás folyamán a reakcióelegy hőmérsékletét 45–60 °C-on tartjuk. Az etanoladagolás végén az elegy pH-ját 8–9-re állítjuk be egy bemerülőcsővön keresztül bevezetett ammóniagáz segítségével. Ennek elérésekor szuszpenzió képződik és a reakciót befejezettnek tekintjük. A végső reakcióelegy mintája a gázkromatográfus terület%-analízis szerint 99,4% 2-metil-6-etil-N-etoxi-metil-2-klór-acetanilidet tartalmaz, 0,6% klórmetilezetlen halo-acetanilid-szennyezéssel.

A szuszpenziót a szilárd ammónium-klorid eltávolítása céljából leszűrjük. A fehér színű szűrőlepeny tömege körülbelül 114 g (nedves). A szűrlet tiszta, világos borostyánszínű oldat, a xilolt és az etanolt körülbelül 95 °C-on teljes vákuumban párologtatjuk el körülbelül 2 óra alatt. A reakcióban 0,6 tömeg% halogén-acetanilid-szennyezőt tartalmazó, 96,6 tömeg% mennyiségű tiszta 2-metil-6-etoxi-metil-2-klór-acetanilidet kapunk. A kívánt termék kitermelését 2-metil-6-etil-aminra számítva 87,3%-ra becsüljük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás formaldehiddel végzett kémiai reakciók lefolytatására, *azzal jellemezve*, hogy a formaldehidet olyan termék formájában alkalmazzuk, amelyet katalitikus mennyiségű bázis jelenlétében paraformaldehid és 0,25–3 mólekvalens 1–4 szénatomos alifás alkohol reakciójával állítottunk elő.

2. Eljárás aromás azometin előállítására anilin formaldehiddel történő reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy a formaldehidet olyan termék formájában alkalmazzuk, amelyet katalitikus mennyiségű bázis jelenlétében paraformaldehid és 0,25–3 mólekvalens 1–4 szénatomos alifás alkohol reakciójával állítottunk elő.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a paraformaldehidet 0,35–1 mólekvalens alkohollal hozzuk érintkezésbe.

4. Az 1. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bázisként tercier amint alkalmazunk.

5. Az 1., 3. vagy 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bázisként trialkil-amint alkalmazunk.

6. Az 1. vagy a 3–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkoholként 1–2 szénatomos egyértékű alifás alkoholt alkalmazunk.

7. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a paraformaldehidet 0,35–1 mólekvalens alkohollal hozzuk érintkezésbe.

8. A 2. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bázisként tercier amint alkalmazunk.

9. A 2., 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bázisként trialkil-amint alkalmazunk.

10. A 2. vagy a 7–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkoholként 1–2 szénatomos egyértékű alifás alkoholt alkalmazunk.

11. A 2. vagy a 7–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű anilint reagáltatunk, ahol a képletben R egy vagy több hidrogénatomot, 1–4 szénatomos alkil- vagy alkoxi-csoportot vagy halogénatomot jelent és n jelentése egész szám 1–5.

12. A 2. vagy a 7–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az anilin és a formaldehid reakcióját alifás, cikloalifás vagy aromás szénhidrogén oldószer jelenlétében hajtjuk végre.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a paraformaldehidet először alkohollal és katalitikus mennyiségű bázissal reagáltatjuk, és a keletkező terméket ezután keverjük össze az anilinnel és az oldószerrel.

14. A 2. vagy a 7–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a paraformaldehidet, alkoholt, bázist, anilint és kívánt esetben oldószert összekeverjük és a keletkező keveréket a reakció-hőmérsékletre melegítjük.

15. A 2. vagy a 7–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióban keletkező vizet folyamatosan desztilláljuk és a desztillátumból egy vizet, oldószert, formaldehidet és alkoholt tartalmazó kondenzátumot nyerünk ki, a kondenzátumot vizes és szerves fázisra bontjuk és a szerves fázist para-

formaldehiddel hozzuk érintkezésbe, hogy egy későbbi anilin-formaldehid reagáltatáshoz felhasználható formaldehidreagenst állítsunk elő.

16. A 2. vagy a 7–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az azometint N-halogén-metil-alfa-halogén-acetanilid előállítására céljából halogén-acetil-halogeniddel reagáltatjuk.

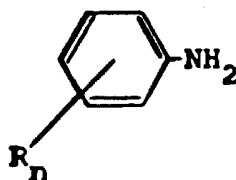
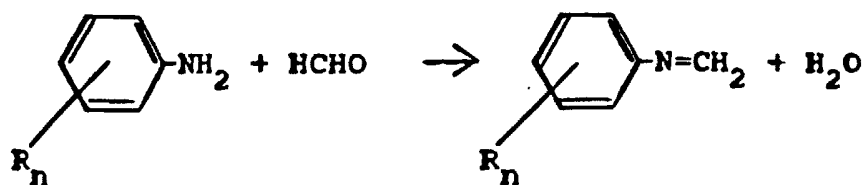
17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az N-halogén-metil-alfa-halogén-acetanilidet

N-alkoxi-alkil-alfa-halogén-acetanilid előállítása céljából alifás alkohollal reagáltatjuk.

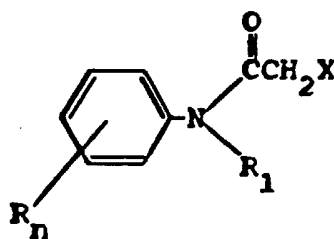
18. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az összes reakciót ugyanabban a készülékben hajtjuk végre úgy, hogy a reakciótermékeket az egyes lépések után nem távolítjuk el.

19. A 17. vagy 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az N-alkoxi-alkil-alfa-halogén-acetanilid 2'-metil-6'-etil-N-etoxi-metil-2-klór-acetanilid.

(A)



(I)



(II)