

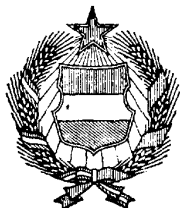
(19) HU

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 190 713

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG

B



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

A bejelentés napja: (22) 83. 03. 16. (21) 894/83

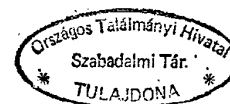
A bejelentés elsőbbsége: (33) US (32) 82. 03. 17. (31) (358 773)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 05. 28.

Megjelent: (45) 88. 12. 09.

Nemzetközi  
osztályjelzet:  
(51) NSZO,

COFC 87/52;  
COFC 87/60;  
COFC 85/24



Feltaláló(k): (72)

CHUPP John Paul, vegyész, Kirkwood, MILLER Michael Jerome, vegyész  
Manchester, Missouri, US

Szabadalmas: (73)

Monsanto Company, St. Louis, Missouri, US

(54)

## ELJÁRÁS 2-METIL-6-(TRIFLUOR-METIL)-ANILIN ELŐÁLLÍTÁSÁRA

### (57) KIVONAT

Azeljárásorána) 2-(metil-tio-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint halogénezőszerszerrel — előnyösen klórgázzal —, inert szerves oldószerben reagáltatunk, majd a reakcióelegyhez legalább mólegyenértéknyi mennyiségű vizet adunk, és a reakciót 40-120 °C hőmérsékleten végezzük, vagy b) 2-(metil-szulfonil-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint inert szerves oldószerben, 0-200 °C hőmérsékleten hidrogén-halogeniddel reagáltatunk, majd

az a) vagy b) eljárás során kapott elegyből a keletkezett vizet és az oldószer egy részét ismert módon — előnyösen desztillációval —, eltávolítjuk, a kapott o-aminobenzil-halogenidet és a kéntartalmú melléktermékeket tartalmazó oldathoz tercier amint és segédoldószerként 1-4 szénatomos alkil-alkoholt adunk, 0-60 °C hőmérsékleten, majd a feleslegben lévő tercier amint és a segédoldószer ismert módon eltávolítjuk, az így nyert o-aminobenzil-ammónium-halogenid sót tartalmazó oldatot a kristályosítás elősegítésére a végtermék kristályaival beoltjuk, a kvaterner ammóniumsót az oldatból kicsapjuk, végül a kapott csapadékot ismert módon katalitikus úton hidrogénezük.

A találmány tárgya eljárás 2-metil-6-(trifluor-metil)-anilin előállítására o-amino-benzil-szulfidokból.

Ismert, hogy a RSOR képletű szulfidok savas körülmények között átrendeződnek és alfa-szubsztituált szulfidok keletkeznek, amely folyamat eredményét tekintve 5 a szulfid csoport redukciója és a szomszédos szénatom oxidációja. Az ilyen típusú reakciók Pummerer-reakció néven ismertek. A Pummerer-reakciók termékei savhalogénidek alkalmazása esetében alfa-szubsztituált halometil-szulfidok, amelyeknek hidrolízise a megfelelő aldehidekhez vezet. Russel és Mikol, Mech. Mol. Migr. I, 157-207 (1968).

Bizonyára gyomirtószerként alkalmazható anilinszár- 15 mazékok előállítására különféle eljárásokat dolgoztak ki, többek között o-metil-anilinek előállítását az o-(metil-tio-metil)-anilinek, vagy o-(metil-szulfil-metil)-anilinek redukációjával. Az egyik ilyen eljárásban a szulfidot katalizátor, mint Raney nikkel katalizátor, jelenlétében közvetlenül hidrogénezik. A Raney nikkel katalizátor deszulfurilizésre való felhasználása azonban jelentős 20 mennyiségű katalizátort, speciális készüléket és kezelési módot igényel.

Az o-amino-benzil-szulfid kiindulási anyag anilinek előállítására előnyös lehet, amennyiben az anilin más 25 gyúró-szubsztituenseket is tartalmaz, ugyanis a kiindulási anyagban a kén jelenléte hátrányos, ha a fém hidrogénező katalizátorokat, mint nemesfém katalizátorokat és hidrogénezést alkalmazunk. A találmány tárgya eljárás o-amino-benzil-szulfidok o-metil-6-(trifluor-metil)-anilinné történő, magas termeléssel végrehajtott átalakítására. 30

A találmány szerint úgy járunk el, hogy a 2-(metil-tio-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint halogénezőszerszel, — előnyösen klórgázzal —, inert szerves oldószerben reagáltatunk, majd a reakcióelegyhez legalább mólegyenértéknyi mennyiségű vizet adunk, és a reakciót 40-120 °C 35 hőmérsékleten végezzük vagy b) 2-(metil-szulfil-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint inert szerves oldószerben, 0-200 °C hőmérsékleten hidrogén-halogeniddel reagáltatunk, majd 40

az a) vagy b) eljárás során kapott elegyből a keletkezett vizet és az oldószer egy részét ismert módon — előnyösen desztillációval — eltávolítjuk,

a kapott o-amino-benzil-halogenidet és a kéntartalmú melléktermékeket tartalmazó oldathoz tercier amint és 45 segédoldószereket 1-4 szénatomos alkil-alkoholt adunk 0-60 °C hőmérsékleten, majd a feleslegben lévő tercier amint és a segédoldószert ismert módon eltávolítjuk,

az így nyert o-amino-benzil-ammónium-halogenid sőt tartalmazó oldatot a kristályosítás elősegítésére beoltjuk, a kvaterner ammóniumsót az oldatból kicsapjuk, végül 50 a kapott csapadékot ismert módon katalitikus úton hidrogénezzük.

A találmány szerinti eljárás előnye, hogy a kéntartalmú melléktermékeket hatékonyan választjuk el, továbbá az eljárás semmiféle lehetségesen veszélyes lépést nem tartalmaz, és csak könnyen rendelkezésre álló reagenseket alkalmaz. 55

A találmány szerinti eljárással az o-metil-6-(trifluor-metil)-anilinek nagy hozammal, könnyen rendelkezésre álló reagensek felhasználásával o-amino-benzil-szulfidokból állíthatók elő. Az eljárásban stabil kvaterner sók keletkeznek, amelyek elválaszthatók a reakcióközegtől és a szulfidok savhalogéniddel való kezelése 60 közben keletkező kéntartalmú melléktermékektől. A 65

kéntartalmú vegyületek hatásos eltávolítása nélkül, többek között a reakciót követő hidrogénezés hatásfoka nagyban csökken, mert a hidrogénezés katalizátorai a kénvegyületekre érzékenyek, azok katalizátor mérgek. Mivel a lényegében kénmentes kvaterner ammónium sók, amelyeket a találmány szerinti eljárással állítunk elő, stabilak, nem igényelnek különleges kezelési módot és bomlás nélkül hosszabb ideig tárolhatók.

A 2-metil-6-(trifluor-metil)-anilin több célra, közöttük gyomirtó szerek előállítására is felhasználható.

A „haloalkilcsoport” elnevezés alatt olyan alkilcsoportot értünk, amely egy vagy több halogénatommal szubsztituált, mint például a klór-metil-csoport, a bróm-metil-csoport, a diklór-etil-csoport, a triklór-metil-csoport, a trifluor-metil-csoport, a pentafluor-etil-csoport, a jód-metil-csoport.

Különösen jelentősek azok a kiindulási anyagok, amelyek magban szubsztituált o-amino-benzil-szulfidok. Különösen jelentősek a 3-szubsztituált-2-amino-benzil-szulfidok (amelyek 2-6-diszubsztituált-anilineket eredményeznek), mint például a 3-(trifluor-metil)-2-amino-benzil-szulfid, mint a találmány szerinti eljárás kiindulási anyaga.

A találmány szerinti eljárás szulfid kiindulási anyaga. egyebek között a megfelelő anilin szulfil-imin átrendeződési reakciójával képezhető. Jellemző esetben az anilint dimetil-szulfiddal reagáltatjuk bázis és oxidálószer, mint például N-klór-szukcinimid jelenlétében és így arcmás szulfil-imint, amely -N=S-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> csoportot tartalmaz, nyerünk. A szulfil-imin melegítés vagy katalizátor hatására szulfil-imin átrendeződést szenved és o-(metil-tio-metil)-anilin (egy o-amino-benzil-szulfid) keletkezik, ami oxidációval o-(metil-szulfil-metil)-anilinné alakítható (ami o-CH<sub>2</sub>SOCH<sub>3</sub> szubsztituenst tartalmazó anilin, azaz o-amino-benzil-szulfid). Ilyen reakciókat írt le többek között Gassman, Tetrahedron Letters 497 (1972), Gassman, Tetrahedron Letters, 24, 2055-2058 (1977), Vilsmeier, Tetrahedron Letters 624 (1972), Jackson, 3 966 371 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás és 4 006 183 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás, Claus, Mh.Chem.Bd., 102, pp. 1517-1582 (1971). A szulfil-imin reakció egy változata szerint, amelyben az alkalmazott bázis nátrium-hidroxid, a semlegesítés együtt jár a melléktermék szukcinimid vizes nátrium-szukcinimid oldattá történő átalakításával, ami a melléktermék klór-szukcinimidként való visszanyerését teszi lehetővé. A szulfil-imin melegítés vagy katalizátor hatására átrendeződik és o-(metil-tio-metil)-anilint eredményez, ami ezután oxidálható, például hidrogén-peroxiddal és így a kiindulási o-(metil-szulfil-metil)-anilin állítható elő. Mint később részletesen ismertetjük, az o-amino-benzil-szulfidok o-amino-benzil-szulfidokká alakíthatók és ezután *in-situ* a találmány szerinti eljárással továbbalakíthatók o-benzil-halogenidekké. 55

Két előnyös mód áll rendelkezésre az o-amino-benzil-szulfidok o-amino-benzil-szulfidokká történő átalakítására. Egy o-amino-benzil-szulfid oxidálható például hidrogén-peroxiddal a megfelelő szulfidoddá, illetve a szulfid halogénezőszerszel, mint például klórral, vagy szulfuril-kloriddal reagáltatható vízmentes körülmények között és ciklikus szulfil-imin képezhető, amit ezután vízzel reagáltatva o-amino-benzil-szulfid állítható elő, ami a találmány szerinti eljárás kiinduló anyaga. 60 65

Amennyiben a szulfoxid kiindulási anyagot úgy állítjuk elő, hogy a szulfidot halogénezőszerezrel reagáltatjuk vízmentes körülmények között (azaz vízmentes inert szerves oldószerben) amit hidrolízis követ, a szulfoxid *in situ* o-amino-benzil-halogeniddé alakítható, amennyiben megfelelő mennyiségű (legalább sztöchiometrikus mennyiségű vizet) adunk a reakcióelegyhez. Ennek a foganatosítási módnak során a ciklikus szulfil-imin keletkezése és hidrolízise révén keletkező hidrogén-halogenid elegendő mennyiségű savhalogenidet eredményez ahhoz, hogy a keletkező szulfoxid o-amino-benzil-halogeniddé történő átalakulása ugyancsak a reakcióedényben megtörténjen.

Az o-amino-benzil-szulfoxid és a hidrogén-halogenid reakciója számos inert szerves oldószerben végrehajtható, mint például szénhidrogénekben, klórozott szénhidrogénekben, vagy éterekben. Például ilyen oldószer a széntetraklorid, a toluol, a xilol, a klór-benzol, a kloroform, a diklór-metán, az etilén-diklorid, a triklór-etilén. Előnyösen alkalmazható oldószer az 1,2-diklór-etán.

A fent leírt eljárásban alkalmazott reagens molaránya elsősorban gazdaságossági szempontok és a nem kívánt melléktermékek elkerülése által meghatározott. Ennélfogva, bármely reagens nagy feleslegé vagy kis alkalmazási aránya egy másik reagenshez képest elkerülendő és előnyösen sztöchiometrikus mennyiségek alkalmazandók. A reagens koncentrációja befolyásolhatja a termelést. Általában 0,1-1,5 m optimális termelés eléréséhez általában 0,5 m, reagens koncentrációkat alkalmazunk.

A reakció bármely alkalmas hőmérsékleten végrehajtható 0 °C és szobahőmérséklet, illetve magasabb hőmérséklet alkalmazásával. Így széles körben alkalmazható 0 °C-200 °C közötti reakcióhőmérséklet. Előnyösen 40 °C-120 °C közötti, legelőnyösebben 50 °C-85 °C közötti hőmérséklet alkalmazható. Az eljárás bármely, atmoszférikusnál nagyobb vagy kisebb nyomáson végrehajtható. Gyakorlati okokból a reagáltatást előnyösen atmoszférikus nyomáson hajtjuk végre. A reakció gyorsan lejátsszódik. A hőmérsékletet, a nyomást és a berendezést bármely, az irodalomban leírt módon megválaszthatjuk. Az eljárás akár szakaszosan, akár folyamatosan végezhető. A találmány szerinti eljárás előnyös foganatosítási módja szerint a szulfoxid kiindulási anyagot inert oldószerben oldjuk, majd gázalakú savhalogeniddel reagáltatjuk keverés közben, például savhalogenid oldaton való átbuborékoltatása segítségével. Legtöbb esetben kívánt a reakcióban keletkezett víz eltávolítása desztillációval, amíg gyakorlatilag vízmentes reakcióelegyet nyerünk, amely desztilláció során a nem reagált savhalogenid is eltávolítható.

A fent leírt o-amino-benzil-szulfoxid o-amino-benzil-halogeniddé történő átalakítása eltért a Pummerer reakciótól. A reakció o-amino-benzil-halogenidhez vezet, míg a normál Pummerer reakció terméke aldehid.

A találmány szerinti eljárás lényeges jellemzője az abnormális Pummerer reakcióval előállított o-amino-benzil-halogenidek átalakítása stabil, könnyen eltávolítható, lényegében kénmentes kvaterner sóvá. A kvaterner amin leválasztását olyan módon hajtjuk végre, hogy lényegében a teljes kénmentes melléktermék mennyiség elválasztható legyen a kvaterner anilin sótól, ami ezt követően hidrogénezéssel hatásosan hasítható. Mint az irodalomból ismert, a hidrogénező katalizátorok igen érzékenyek a kénmentes katalizátor mérgekre.

Az o-amino-benzil-halogenidet és kénmentes mellékterméket tartalmazó reakcióelegyekhez bázikus tercier amint adunk, ami az o-amino-benzil-halogeniddel reagálva kvaterner o-amino-benzil-ammónium-halogenid sót eredményez, aminek képlete  $Ar-CH_2N(R)_3^+X^-$ , ahol Ar jelentése o-amino-aril-csoport, R jelentése szerves gyök, ami a bázikus tercier aminból származik, X jelentése halogénatom. A találmány szerinti eljárásban erősen bázikus tercier amint alkalmazunk. Előnyösen alkalmazható bázisok azok, melyek nagy nukleofilitásúak. Ilyen aminok a kis szénatomszámú alkil-tercier-aminok, például a maximum 4-szénatomszámú alkil-aminok, melyekben egy vagy több szubsztituens lánc aromás-tercier-amin is tartalmazhat. A találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható, könnyen rendelkezésre álló, olcsó, bázikus és nukleofil tercier-amin a trimetil-amin.

Az o-amino-benzil-halogenidet általában 0 °C-60 °C közötti, előnyösen 40 °C-50 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk a tercier-ammóniummal. A reakció exoterm és véges reakcióidőt, általában legalább 10 percet igényel. A reakcióhőmérséklet és reakcióidő általában a szokásos gyakorlati értékeken belül tartható.

Meglepően úgy találtuk, hogy az ionos kvaterner ammónium sók előnyösen leválaszthatók és könnyen szűrhető, stabil, nem higroszkópos kristályokat képeznek, melyek lényegében kénmentes melléktermékektől mentesek. A találmány szerinti eljárással előállított kristályok az oldószeres oldat koncentrációjának és hőmérsékletének beállításával leválaszthatók.

A reakcióelegyhez a kvaterner só segédoldószerét adjuk. Miután a tercier ammóniummal végzett reakció befejeződik, a segédoldószer desztillációval eltávolítandó. A kvaterner só oldhatósága az oldószerben kisebb, mint az oldószer kiegészítő elegyben, így a kiegészítő oldószer eltávolításával egy olyan keveréket kapunk, amiben a kvaterner só korlátozottan oldódik. A desztillációt úgy végezhetjük, hogy a kiegészítő oldószer teljes mennyiségét és az oldószer kívánt mennyiségét is eltávolítjuk. A só kiválása a desztilláció utolsó stádiumában megkezdődik. A desztilláció során elegendő oldószernek kell visszamaradnia, hogy a kénmentes vegyületek oldatban maradjanak. Az ezt követő hűtés során a kvaterner só kiválása folytatódik és a kénmentes vegyületek oldatban maradnak.

A kiegészítő oldószer és az oldószer forráspontját úgy kell megválasztani, hogy a kiegészítő oldószer alacsonyabb forráspontú legyen, ami biztosítja desztilláció segítségével történő eltávolítását. Az oldószer olyan legyen, amiben a kvaterner vegyület korlátozottan oldódik, de a kénmentes vegyületek jól oldódnak benne a kvaterner só kristályosítási hőmérsékletén. A kiegészítő oldószer és az oldószer kiválasztása a rendelkezésre álló lehetőségek közül és a kiegészítő oldószer és az oldószer alkalmazandó mennyiségének megállapítása oldáspróbák alapján történik.

Előnyösen alkalmazható kiegészítő oldószer az alkoholok. Az alkalmazott alkoholok kívánt esetben alacsony szénatomszámú alkil-alkoholok, például maximálisan 4 szénatomszámú alkil-alkoholok. Különösen előnyösen alkalmazható a metil-alkohol. Az alkohol a tercier-ammónium egyidőben, vagy annak hozzáadása után adható az oldathoz és elegendő mennyiségben adagoljuk ahhoz, hogy a reakció hőmérsékletén a kvaterner só oldatban tartsa. Az alkoholnak két szerepe van. Egyrészt mint kiegészítő oldószer játszik szerepet, másrészt elősegíti a benzil-halogenid és a tercier-amin reakcióját.

A kvaterner ammónium só leválasztása elősegíthető, vagy beindítható az oldat kvaterner só kristályokkal való beoltásával. Az oldatot előnyösen a telítettségi koncentráció elérése előtt oltjuk be, majd a desztillációt folytatjuk, miközben kristályosodás indul meg. Az oldatot normál esetben szobahőmérsékletre vagy ez alatti hőmérsékletre hűtjük le a teljes kristályosításhoz, de gyakran 15 °C alá kell ehhez lehűteni.

A kvaterner só könnyen szűrhető és nem higroszkópos. Ezen túlmenően nem reagál alkohollal vagy vízzel és nem polimerizál. Ennek megfelelően az oldószerek széles köre és a reakciókörülmények széles skálája alkalmazható az ezt követő hidrogénezési lépésben. Ezen túlmenően a só ismert technikák alkalmazásával történő tisztás számára jobban alkalmas.

Bár leválasztott formában a kvaterner ammónium só lényegében kéntartalmú szennyeződésektől mentes és lehetővé teszi további eljárás alkalmazását, tovább is tisztítható a szennyező anyagok alkalmas oldószereivel történő mosásával. Ezen túlmenően, bár gazdaságossági szempontból ez nem vonzó, a kvaterner só természetesen oldható és újra leválasztható és így is tisztítható.

A találmány szerinti eljárással előállítható kvaterner só előnyösen 3-(trifluor-metil)-2-amino-benzil-ammónium-halogenid.

Az utolsó lépésben a találmány szerinti eljárásban a kvaterner sót alkalmas oldószereben oldva, hidrogén segítségével, fém hidrogénező katalizátor jelenlétében, hidrogénezzük. A kvaterner só hidrogénezését előnyösen magas hőmérsékleten és nyomáson hajtjuk végre.

Előnyösen fém hidrogénező katalizátorok, például palládium, platina, ródium és nikkel alkalmazhatók alkalmas hordozóanyagon. Legelőnyösebben aktív szén hordozóra felvitt palládium katalizátor, kereskedelemben kapható 1-10 t% palládium koncentrációval, alkalmazható. A hordozóra felvitt katalizátor előnyösen a reakcióelegy 10 tömeg%-nyi mennyiségében van jelen. A hőmérséklet 10<sup>2</sup>-150 °C, jellemzően 40-100 °C közötti érték, a nyomás értéke 10<sup>5</sup>-5 × 10<sup>6</sup> Pa közötti. Bár sok oldószert alkalmazhatók, előnyösen alkoholok, alkanol/víz elegyek vagy víz alkalmazhatók. A hidrogénezés körülményei az irodalmi adatok alapján minden körülményre könnyen meghatározhatók.

A hidrogénezési lépésben előállított o-metil-anilin szűrővel, mosással, szárítással és hasonló műveletekkel nyerhető ki. A végtermék további tisztítása általában nem szükséges, mivel az eljárásban nagyon nagy tisztasággal keletkezik.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákon részletesen bemutatjuk:

#### 1. példa

221,4 g (1,002 mól) 2-(metil-tio-metil)-6-(trifluor-metil)-anilin 2,08 l 1,2-diklór-etánban készült oldatán 15-22 °C-on, 35 percen át 74,0 g (1,04 mól) klórgázt vezetünk át. Ezután a homályos oldatot 25 ml (1,39 mól) vízzel reagáltatjuk és 63 °C-ra melegítjük. 20 perc után a 63 °C-on tartott elegy tiszta oldattá válik. Ezután a felesleges vizet azeotrop desztillációval (aminek során 650 ml oldószert távolítunk el), eltávolítjuk és világossárga oldatot kapunk, amit 10 °C-ra hűtünk. Az oldathoz 1,05 l friss 1,2-diklór-etánt, majd 100 g (1,7 mól) trimetil-amin 130 ml metanolban készült oldatát adjuk. A keveréket 20 °C-

ra, majd 15 perc múlva, 40 °C-ra melegítjük. Ezen a hőmérsékleten tartjuk újabb 15 percig, majd forrás hőmérsékletre melegítjük. A felesleges trimetil-amin és metanolt desztillációval eltávolítjuk. Amikor a desztillációs feltétben a hőmérséklet 70 °C-ra emelkedik, az oldatot a végtermék kristályaival beoltjuk, hogy a kvaterner só kristályosodását megindítsuk. Amikor a desztillációs feltétben a hőmérséklet eléri a 81,5 °C-ot (1,05 l oldószert távoztása után), a desztillációt befejezzük és az iszapos elegyet 5 °C-ra hűtjük. Az elegyet leszűrjük és a szilárd anyagot friss 1,2-diklór-etánnal mossuk, megszáritjuk. 229,0 g (85,1%) fehér kvaterner ammónium sót kapunk, o.p.: 220-221 °C. A termék 2-amino-3-(trifluor-metil)-benzil-(trimetil-ammónium)-klorid.

15 Analízis a C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub> képlet alapján számított: C 42,9, H 5,96, N 10,4, Cl 13,2; mért: C 49,13, H 6,01, N 10,37, Cl 13,31.

#### 2. példa

20 30,03 g (0,1359 mól) 2-(metil-tio-metil)-6-(trifluor-metil)-anilin 600 ml 1,2-diklór-etánban készült oldatába 20-25 °C-on 10,19 g (0,1435 mól) klórgázt vezetünk. Ezután 3,8 ml (0,21 mól) vizet adunk hozzá, majd a keveréket (homályos oldat) 61-63 °C-ra melegítjük és 20 percig ezen a hőmérsékleten tartjuk. A kapott, tiszta oldatot forrásig melegítjük és a felesleges vizet azeotrop desztillációval (aminek során 60 ml oldószert is ledesztillálunk) eltávolítjuk. Az oldatot 8 °C-ra hűtjük és 20 ml trimetil-amin 14 ml metanolban készült oldatát adjuk hozzá. Az elegy hőmérséklete 35 °C-ra emelkedik, ezután 100 ml 1,2-diklór-etánt adunk hozzá, majd 10 perc múlva az elegyet forráspontig melegítjük. A felesleges trimetil-amin és metanolt kidesztilláljuk. Mikor a desztillációs feltétben a hőmérséklet 70 °C-ot eléri, az oldatot beoltjuk a kristályosítás megindítása céljából. A desztillációt leállítjuk, amikor a desztillációs fejben a hőmérséklet eléri a 81,5 °C-ot, és az iszapos elegyet 8 °C-ra hűtjük. Az elegyet leszűrjük, a csapadékot 100 ml friss 1,2-diklór-etánnal mossuk, majd megszáritjuk és így 28,16 g (77,2%) kvaterner-ammónium sót kapunk.

#### 3. példa

50 500 ml-es, hatásos keverővel, gázbevezetőcsővel, desztillálófeltéttel és hőmérővel ellátott, gömblombikban 20,0 g (0,0844 mól) 2-(metil-szulfonil-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint oldunk 250 ml 1,2-diklór-etánban, majd az oldatba szobahőmérsékleten sósavgázt buborékolatunk, amíg a kezdeti ragacsos csapadék opálos oldattá nem válik (3-5 perc). Ezután az elegyet gyorsan 60-63 °C-ra melegítjük, miközben sósavgázt buborékolatunk keresztül rajta. 10 percig melegítjük, és sósavgázt vezetünk be ezen a hőmérsékleten, majd 1 ml vizet adunk hozzá. Ezután a melegítést és a sósavgáz bevezetését addig folytatjuk, amíg a reakcióelegy tiszta oldattá nem válik (általában 10-15 percig a víz beadagolása után), (gyakran a lombik oldalára igen kis mennyiségű oldhatatlan csapadék válik ki).

A kapott tiszta oldat a 2-(klór-metil)-6-(trifluor-metil)-anilin és a fő CH<sub>3</sub>SH és CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> képletű kéntartalmú melléktermékeket tartalmazza. Ezt az oldatot a víz és sósav azeotrop desztillációval történő eltávolítása után az 1. példa szerinti eljárásnak megfelelően, trimetil-amminnal és metanollal reagáltatjuk és az anilin gyakorlatilag kénmentes kvaterner ammónium sóját állítjuk elő.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

## 4. példa

Az 1. vagy 2. példa eljárása szerint előállított 18,35 g (0,06834 mól) kvaterner ammónium só 100 ml metanol és 50 ml víz elegyében oldunk és 0,5 g (2,7 súly%) 5% palládium tartalmú aktív szénre felvitt palládium (Pd/C) katalizátor jelenlétében 45 °C-on,  $2 \times 10^5$  Pa hidrogén nyomás alkalmazásával rázatjuk egy órán át. Ezután az elegyet leszűrjük, 100 ml vízzel hígítjuk és kétszer 100 ml diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázist magnézium-szulfáton megszáritjuk és bepároljuk, így 11,7 g (97,8%) 2-metil-6-(trifluor-metil)-anilint kapunk.

## 5. példa

Az 1. vagy 2. példa eljárása szerint előállított 229,0 g (0,8528 mól) kvaterner ammónium só 500 ml metanolban és 250 ml vízben készült oldatát  $2,8 \times 10^6$  Pa hidrogén nyomás alkalmazása mellett, 7,0 g (3,06 súly%) 5% palládium tartalmú (Pd/C) katalizátor jelenlétében keverjük. Az elegyet 100 °C-ra melegítjük (a hidrogén felvétel 75-80 °C közötti hőmérsékleten kezdődik meg) és 2,5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. Ezután az oldatot leszűrjük, 2 l vízzel hígítjuk és háromszor 250 ml diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázis magnézium-szulfáton történő megszáritása és bepárlása után 140,2 g (93,9%) 2-metil-6-(trifluor-metil)-amint kapunk.

## 6. példa

Az 1. vagy 2. példa eljárása szerint előállított 25,0 g (0,0931 mól) kvaterner ammónium só oldunk 125 ml vízben és 0,75 g (3,0 súly%) 5%-os d/C katalizátor jelenlétében,  $2 \times 10^6$  Pa hidrogén nyomás alkalmazásával, 50 °C-on rázatjuk 17 órán át. A kétrétegű elegyet ezután leszűrjük, 100 ml diklór-metánt adunk hozzá és a szerves fázist magnézium-szulfáton megszáritjuk. Bepárlás után 15,4 g (94,5%) 2-metil-6-(trifluor-metil)-anilint kapunk.

1. Eljárás 2-metán-6-(trifluor-metil)-anilin előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a) (-metil-tio-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint halogénezőszerszel — előnyösen klórgázzal — inert szerves oldószerben reagáltatunk, majd a reakcióelegyhez legalább mólegyenértéknyi mennyiségű vizet adunk, és a reakciót 40-120 °C hőmérsékleten véghezvük, vagy b) 2-(metil-szulfonil-metil)-6-(trifluor-metil)-anilint inert szerves oldószerben, 0-200 °C hőmérsékleten hidrogén-halogeniddel reagáltatunk, majd

az a) vagy b) eljárás során kapott elegyből a keletkezett vizet és az oldószer egy részét ismert módon — előnyösen desztillációval — eltávolítjuk,

a kapott o-amino-benzil-halogenidet és a kéntartalmú melléktermékeket tartalmazó oldathoz tercier amint és segédoldószerként 1-4 szénatomos alkil-alkoholt adunk. 0-60 °C hőmérsékleten, majd a feleslegben levő tercier amint és a segédoldószer ismert módon eltávolítjuk.

az így nyert o-amino-benzil-ammónium-halogenid só tartalmazó oldatot a kristályosítás elősegítésére a végtermék kristályaival beoltjuk, a kvaterner ammóniumsó az oldatból kicsapjuk, végül

a kapott csapadékot ismert módon katalitikus úton hidrogénezvük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tercier aminként trimetil-amint használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy segédoldószerként metanolt alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a b) lépésben sósavat, tercier aminként trimetil-amint, segédoldószerként metanolt alkalmazunk.

40

45

50

55

60

65