

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 712 810 B1**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C07C 315/02** (2006.01)
C07C 315/04 (2006.01)
C07C 317/22 (2006.01)
C07C 317/36 (2006.01)

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 00053/18

(22) Anmeldedatum: 19.07.2016

(43) Anmeldung veröffentlicht: 26.01.2017

(30) Priorität: 21.07.2015 JP 2015-143694

(24) Patent erteilt: 15.07.2020

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.07.2020

(73) Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited,
27-1 Shinkawa 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8260 (JP)

(72) Erfinder:
Yuta Honda, Osaka-shi 554-8558 (JP)
Yohei Tanaka, Osaka-shi 555-0021 (JP)
Kazuya Ueki, Hyogo 665-8555 (JP)

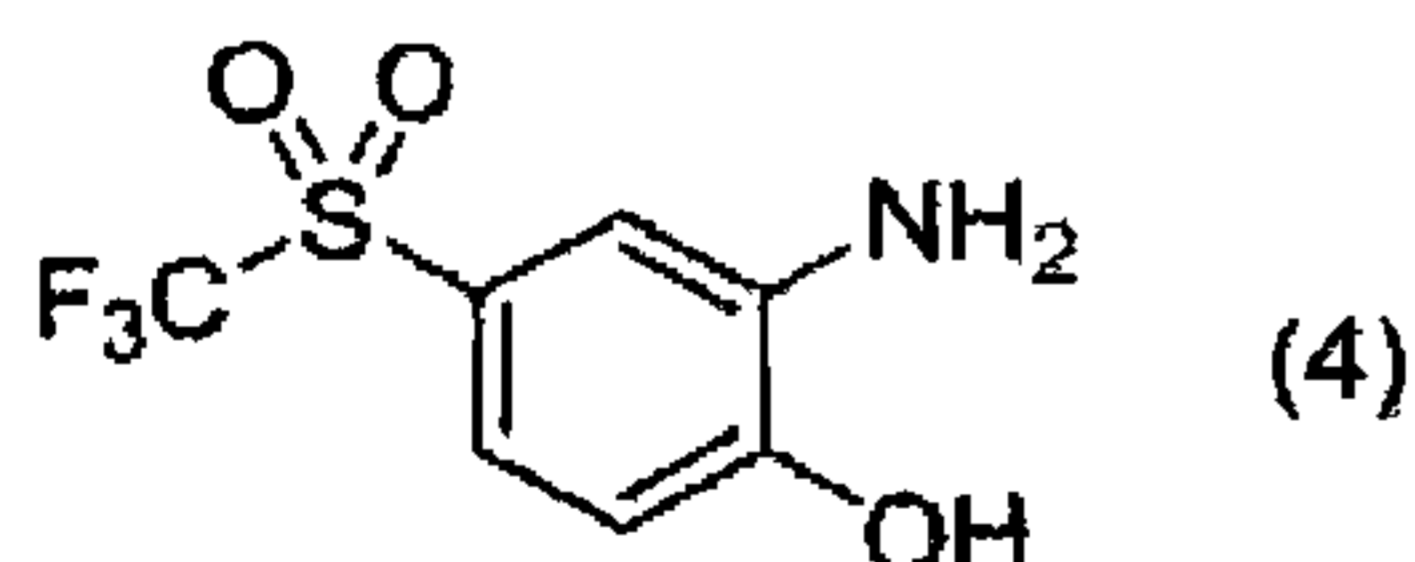
(74) Vertreter:
BOHEST AG, Holbeinstrasse 36-38
4051 Basel (CH)

(86) Internationale Anmeldung:
PCT/JP 2016/071117

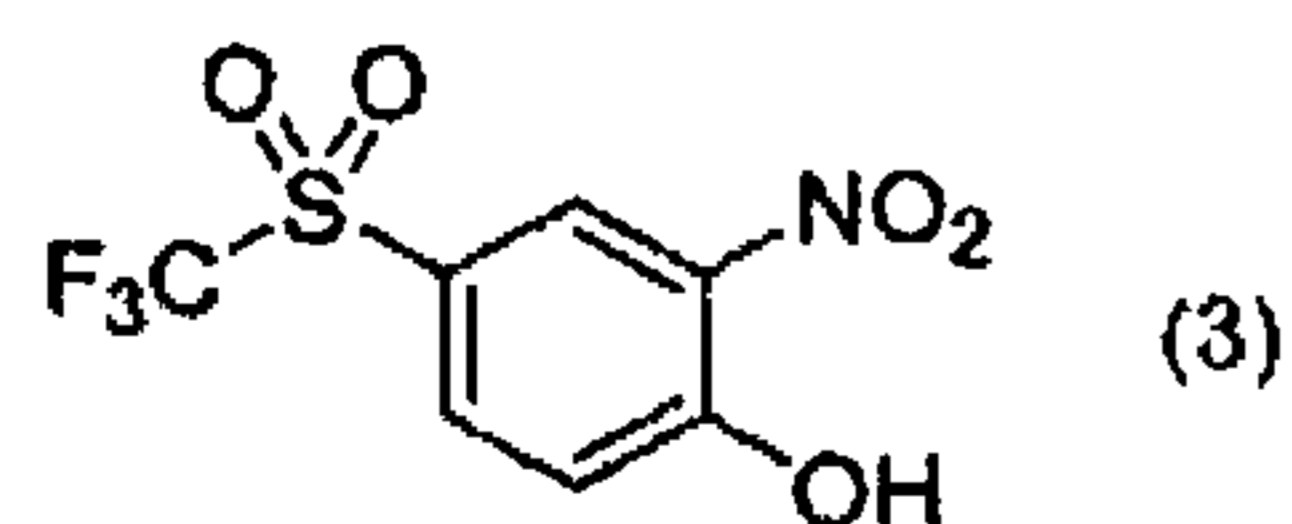
(87) Internationale Veröffentlichung:
WO 2017/014214

(54) **Verfahren zur Herstellung einer 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol-Verbindung.**

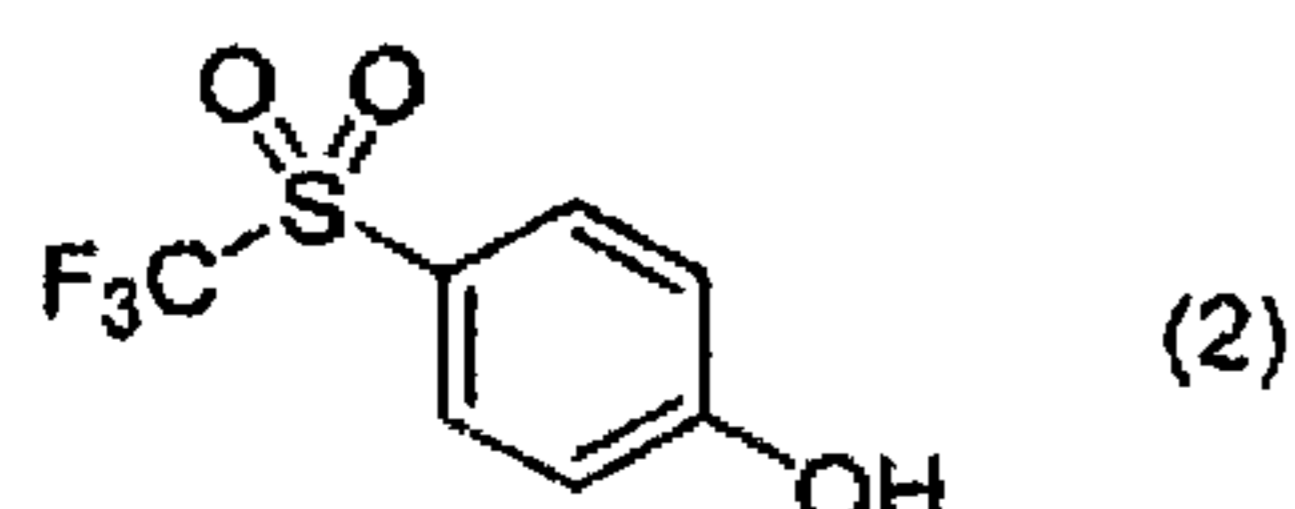
(57) Eine Verbindung der Formel (4):



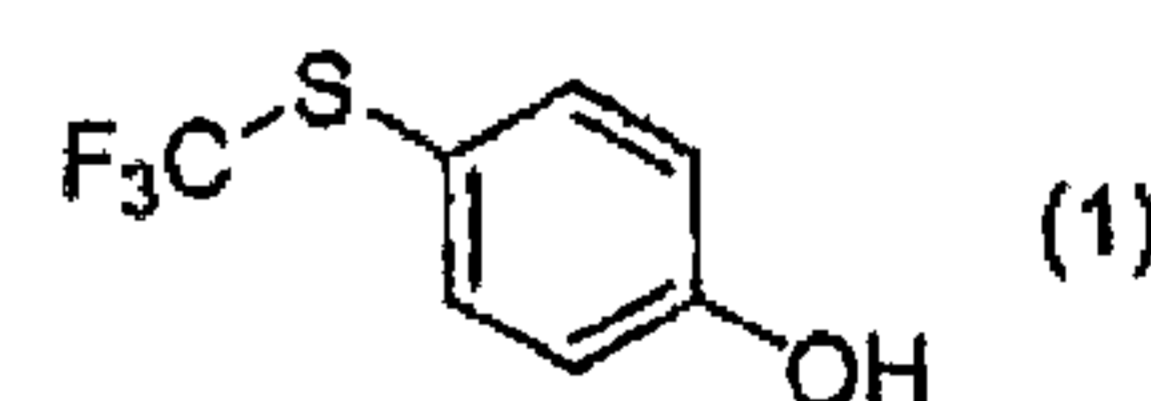
kann hergestellt werden durch Zugabe eines heterogenen Übergangsmetallkatalysators zu einer Lösung, die die Verbindung der Formel (3) enthält:



die erhalten wird durch Durchführen einer Nitrierungsreaktion durch Zugabe eines Nitrierungsmittels zu einer Lösung, die eine Verbindung der Formel (2) enthält:



die erhalten wird durch Oxidieren einer Verbindung der Formel (1):



mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugabe von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung.

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol, 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol und 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol.

STAND DER TECHNIK

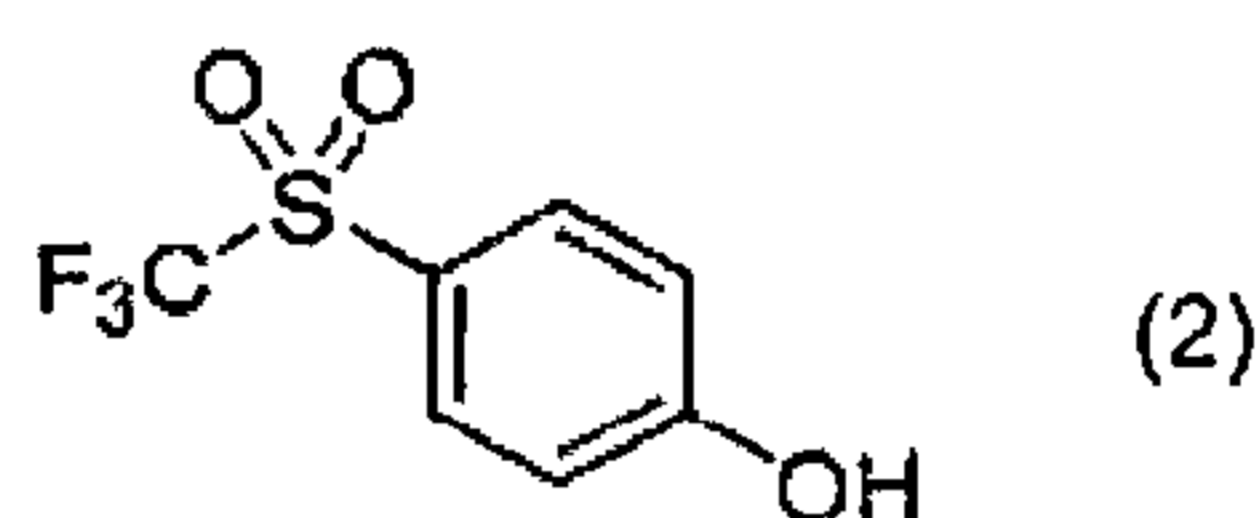
[0002] 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol, 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol und 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol dienen als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pharmazeutika und Agrochemikalien (siehe beispielsweise WO 2014/104407).

[0003] Ein Verfahren zur Herstellung von 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol durch Oxidation von 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol mit Natriumwolframat und Wasserstoffperoxid in Essigsäure ist beispielsweise aus der WO 2009 / 133107 bekannt.

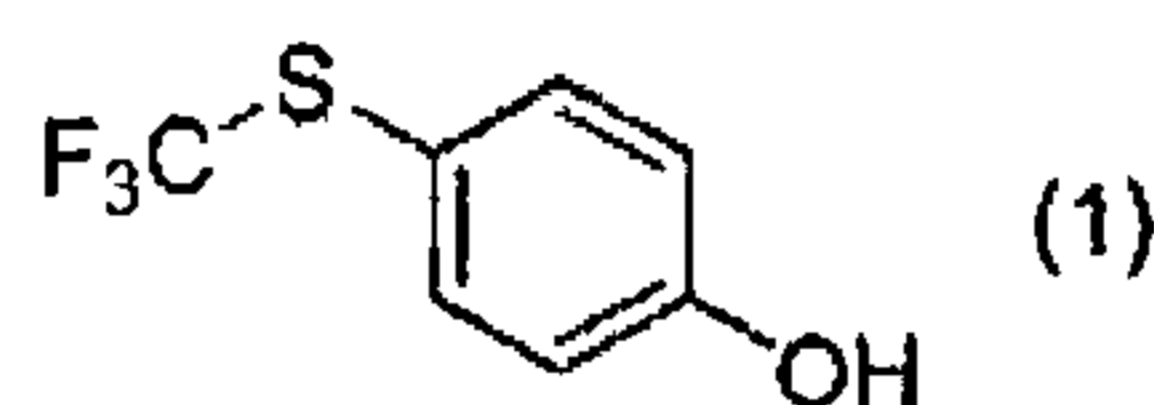
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Demgegenüber stellt die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol bereit. Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung von 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol und 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol bereit.

[0005] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Verbindung der Formel (2):

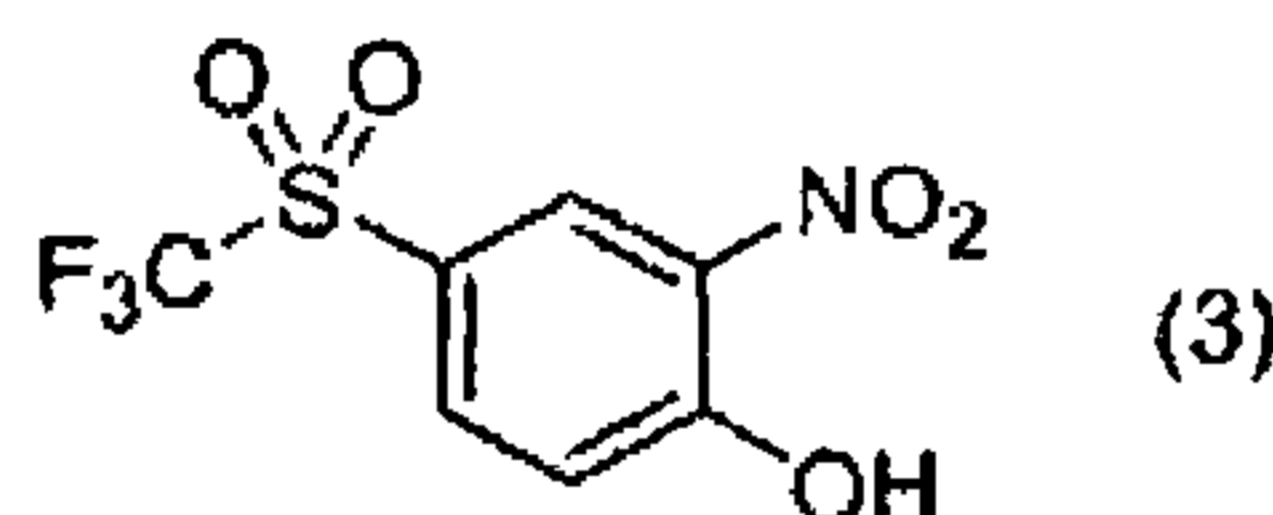


(im Folgenden als Verbindung (2) bezeichnet) durch Oxidieren der Verbindung der Formel (1):



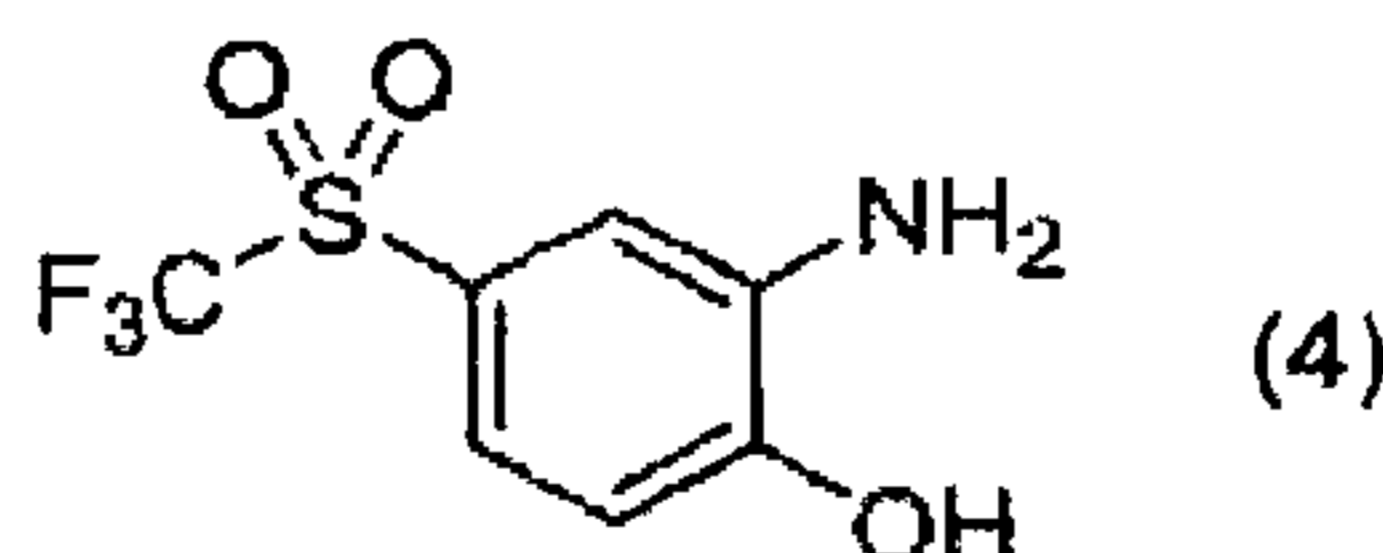
(im Folgenden als Verbindung (1) bezeichnet) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure hergestellt werden.

[0006] Ferner kann eine Verbindung der Formel (3):



(im Folgenden als Verbindung (3) bezeichnet) durch Zugeben eines Nitrierungsmittels zu einer Lösung, die Verbindung (2) enthält, hergestellt werden, welche erhalten wurde durch Oxidieren von Verbindung (1) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugeben von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung.

[0007] Ferner kann eine Verbindung der Formel (4):



(im Folgenden als Verbindung (4) bezeichnet) durch Durchführen einer Reduktionsreaktion durch Zugeben eines heterogenen Übergangsmetallkatalysators zu einer Lösung, die Verbindung (3) enthält, hergestellt werden, welche erhalten wurde durch Durchführen einer Nitrierungsreaktion durch Zugeben eines Nitrierungsmittels zu einer Lösung, die Verbindung (2) enthält, welche erhalten wurde durch Oxidieren von Verbindung (1) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugeben von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung.

ART UND WEISE DER AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0008] Als erstes wird ein Verfahren zur Herstellung von Verbindung (2) durch Oxidieren von Verbindung (1) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure erläutert.

[0009] Die Menge an verwendeter gesättigter C8-Carbonsäure beträgt üblicherweise das 0,1 bis 5,0-fache und vorzugsweise das 0,5 bis 2,0-fache des Gewichts der Verbindung (1).

[0010] Als Natriumwolframat kann ein Hydrat wie ein Dihydrat verwendet werden. Die Menge an verwendetem Natriumwolframat beträgt üblicherweise 0,001 bis 0,1 mol und vorzugsweise 0,01 bis 0,1 mol, bezogen auf 1 mol der Verbindung (1).

[0011] Wasserstoffperoxid wird üblicherweise in einer wässrigen Lösung verwendet, und seine Konzentration beträgt üblicherweise 10 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%.

[0012] Die Menge an verwendetem Wasserstoffperoxid beträgt üblicherweise 1,8 bis 5 mol, vorzugsweise 2,0 bis 3,5 mol und besonders bevorzugt 2,4 bis 3,0 mol, bezogen auf 1 mol der Verbindung (1).

[0013] Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 50 bis 100 °C und vorzugsweise von 60 bis 80 °C.

[0014] Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 1 bis 50 Stunden.

[0015] Unter Sicherheitsaspekten ist es bevorzugt, Wasserstoffperoxid am Ende zuzugeben, in der Mischreihenfolge Verbindung (1), Natriumwolframat, gesättigte C8-Carbonsäure und Wasserstoffperoxid.

[0016] Als Verbindung (1) kann ein im Handel erhältliches Produkt so wie es ist verwendet werden, wobei jedoch im Handel erhältliche Produkte oft Fluorid enthalten, das nachteilig auf Reaktionsgefäße wirkt, so dass die Verbindung (1) bevorzugt vorab mit Alkaliwasser wie einer 1-gew.-%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung gewaschen wird.

[0017] Konkrete Beispiele für gesättigte C8-Carbonsäuren umfassen 2-Ethylhexansäure, Octansäure, 6-Methylheptansäure und 2-Propylpentansäure, und 2-Ethylhexansäure ist bevorzugt.

[0018] Das Reaktionslösungsmittel ist bei dieser Oxidationsreaktion nicht wesentlich, aber es kann ein inertes Lösungsmittel verwendet werden, wie beispielsweise Nitrile wie Acetonitril und Propionitril; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol und Ethylbenzol; und Sulfolan. Bei der Herstellung der Verbindung (3) oder Verbindung (4) ist es vorteilhaft, eine gesättigte C8-Carbonsäure oder eine gesättigte C8-Carbonsäure und Wasser als Reaktionslösungsmittel bei der Durchführung der Nitrierungsreaktion und der Reduktionsreaktion nach der Oxidationsreaktion zu verwenden, ohne die Verbindung (2) oder Verbindung (3) zu isolieren.

[0019] Nach Beendigung der Reaktion werden beispielsweise Wasser, eine wässrige Natriumsulfitlösung, eine wässrige Natriumbisulfitlösung, eine wässrige Natriumthiosulfatlösung oder dergleichen zu der Reaktionsmischung gegeben, und, falls notwendig, wird ein hydrophobes organisches Lösungsmittel zugegeben und die organische Phase abgetrennt, um eine Lösung zu erhalten, die die Verbindung (2) enthält. Zu der erhaltenen organischen Phase wird zum Ausfällen eines Feststoffs ein Lösungsmittel wie Hexan gegeben, und der ausgefällte Feststoff wird abfiltriert, wodurch die Verbindung (2) isoliert werden kann. Die isolierte Verbindung (2) kann auch durch Umkristallisation oder Chromatographie aufgereinigt werden.

[0020] Im Fall der Herstellung von Verbindung (3) oder Verbindung (4) kann die die Verbindung (2) enthaltende Lösung auch direkt im nächsten Schritt verwendet werden, ohne die Verbindung (2) zu isolieren.

[0021] Als nächstes wird ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung (3) durch Zugeben eines Nitrierungsmittels zu der Lösung, die die Verbindung (2) enthält, erläutert, welche durch Oxidieren der Verbindung (1) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugeben von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung erhalten wird.

[0022] Das Verfahren zum Erhalt der Verbindung (2) enthaltenden Lösung aus Verbindung (1) ist wie oben beschrieben.

[0023] Die Verbindung (3) kann durch Zugeben eines Nitrierungsmittels zu der die Verbindung (2) enthaltenden Lösung hergestellt werden. Das Nitrierungsmittel kann nach Einengen der die Verbindung (2) enthaltenden Lösung zugegeben werden.

[0024] Bei der Nitrierungsreaktion kann ein Lösungsmittel zu der die Verbindung (2) enthaltenden Lösung gegeben werden. Beispiele für das Lösungsmittel umfassen Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Methyl-tert-butylether; Nitrile wie Acetonitril und Propionitril; gesättigte C1-6-Carbonsäuren; und Sulfolan.

[0025] Als Nitrierungsmittel wird üblicherweise Salpetersäure verwendet. Im Allgemeinen wird als Salpetersäure eine 60 bis 98-gew.-%ige wässrige HNO₃-Lösung oder rauchende Salpetersäure verwendet.

[0026] Hinsichtlich der Menge HNO₃ beträgt die Menge an verwendeter Salpetersäure üblicherweise 1,0 bis 1,5 mol und vorzugsweise 1,1 bis 1,3 mol, bezogen auf 1 mol der Verbindung (1).

[0027] Ferner wird die Nitrierungsreaktion üblicherweise in Gegenwart von Schwefelsäure durchgeführt. Als Schwefelsäure wird im Allgemeinen konzentrierte Schwefelsäure (90 Gew.-% oder mehr einer wässrigen H₂SO₄-Lösung) verwendet.

[0028] Die Menge an verwendeter Schwefelsäure beträgt üblicherweise das 0,1- bis 20-fache und vorzugsweise das 0,5- bis 5-fache des Gewichts der Verbindung (1).

[0029] Beispielsweise wird bei der Nitrierungsreaktion Schwefelsäure zu der die Verbindung (2) enthaltenden Lösung gegeben und anschließend wird Salpetersäure zugegeben.

[0030] Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 0 bis 100 °C und vorzugsweise von 5 bis 50 °C.

[0031] Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 1 bis 50 Stunden.

[0032] Nach Beendigung der Reaktion wird beispielsweise Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben, und, falls erforderlich, wird ein hydrophobes organisches Lösungsmittel zugegeben und die organische Phase abgetrennt, um eine Lösung zu erhalten, die die Verbindung (3) enthält. Zu der erhaltenen organischen Phase wird zum Ausfällen eines Feststoffs ein Lösungsmittel wie Hexan gegeben, und der ausgefällte Feststoff wird abfiltriert, wodurch die Verbindung (3) isoliert werden kann. Die isolierte Verbindung (3) kann auch durch Umkristallisation oder Chromatographie aufgereinigt werden.

[0033] Im Fall der Herstellung von Verbindung (4) kann die die Verbindung (3) enthaltende Lösung direkt im nächsten Schritt verwendet werden, ohne die Verbindung (3) zu isolieren.

[0034] Als nächstes wird ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung (4) erläutert, wobei das Verfahren durchgeführt wird durch Oxidieren der Verbindung (1) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugeben von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden, die Verbindung (2) enthaltenden Lösung, durch Zugeben eines Nitrierungsmittels zu der erhaltenen Lösung und Abtrennen der resultierenden, die Verbindung (3) enthaltenden Lösung und Durchführen einer Reduktionsreaktion durch Zugeben eines heterogenen Übergangsmetallkatalysators zu der erhaltenen Lösung.

[0035] Das Verfahren zum Erhalt der Verbindung (2) enthaltenden Lösung aus der Verbindung (1) und ferner zum Erhalt der Verbindung (3) enthaltenden Lösung ist wie oben beschrieben.

[0036] Die Verbindung (4) kann hergestellt werden, indem ein heterogener Übergangsmetallkatalysator zu einer die Verbindung (3) enthaltenden Lösung gegeben wird und eine Reduktionsreaktion durchgeführt wird.

[0037] Der heterogene Übergangsmetallkatalysator ist ein Raney-Katalysator wie Raney-Nickel oder Raney-Cobalt und ein heterogener Platingruppen-Katalysator wie Palladium/Kohle, Palladium/Siliciumdioxid, Palladium/Aluminiumoxid, Platin/Kohle, Platin/Siliciumdioxid, Platin/Aluminiumoxid, Rhodium/Kohle, Rhodium/Siliciumdioxid, Rhodium/Aluminiumoxid, Iridium/Kohle, Iridium/Siliciumoxid oder Iridium/Aluminiumoxid.

[0038] Ein heterogener Platinkatalysator, d.h. ein heterogener Platingruppen-Katalysator von Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Iridium oder Osmium, das ein Platingruppenelement ist, wird bevorzugt, und bei industriellen Produktionsverfahren sind Platin/Kohle und Palladium/Kohle besonders bevorzugt.

[0039] Die Menge des verwendeten heterogenen Übergangsmetallkatalysators beträgt üblicherweise 0,0001 bis 0,05 mol und vorzugsweise 0,0003 bis 0,01 mol, bezogen auf 1 mol der Verbindung (1).

[0040] Ferner kann zusätzlich zu dem heterogenen Übergangsmetallkatalysator eine Vanadiumverbindung als Cokatalysator verwendet werden. Beispiele für die bei der Reaktion verwendete Vanadiumverbindung umfassen Vanadium alleine, anorganische Vanadiumverbindungen, organische Komplexe mit Oxalat oder Acetylacetonat und dergleichen.

[0041] Anorganische Salze, Oxosalze und Hydrate davon, deren Oxidationsstufe 0, II, III, IV oder V ist, und Vanadium(V)oxid sind bevorzugt, wobei Vanadat(V) oder Hydrate von Vanadat(V) besonders bevorzugt sind und Ammoniumvanadat(V) ganz besonders bevorzugt ist.

[0042] Bei der Reduktionsreaktion kann ein Lösungsmittel zu der die Verbindung (3) enthaltenden Lösung gegeben werden. Beispiele für das Lösungsmittel umfassen Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und 1-Butanol; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol und Ethylbenzol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Heptan; aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan; Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Methyl-tert-butylether; Ester wie Ethylacetat und Butylacetat; aliphatische C6 bis C10-Carbonsäuren; und Wasser.

[0043] Die Reduktionsreaktion wird unter einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Der Wasserstoffpartialdruck der Reaktion beträgt üblicherweise 0,01 bis 5 MPa und vorzugsweise 0,05 bis 1 MPa.

[0044] Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von üblicherweise 0 bis 100 °C und vorzugsweise von 10 bis 50 °C.

[0045] Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 1 bis 50 Stunden.

[0046] Nach Beendigung der Reaktion wird der heterogene Übergangsmetallkatalysator durch Filtration entfernt und das erhaltene Filtrat eingeeengt, kristallisiert und dergleichen, wodurch die Verbindung (4) isoliert werden kann. Bei der Kristallisation kann man zum Ausfällen von Kristallen Impfkristalle zu der die Verbindung (4) enthaltenden Lösung geben und anschließend abkühlen, und die erhaltenen Kristalle können abfiltriert werden. Die isolierte Verbindung (4) kann auch durch Umkristallisation oder Chromatographie aufgereinigt werden.

BEISPIELE

[0047] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung unter Bezug auf Beispiele genauer erläutert. In den folgenden Beispielen sind die Gehalte aller Werte, die mittels HPLC unter den folgenden Messbedingungen erhalten wurden.

CH 712 810 B1

Detektor:	Ultraviolett-Absorptionsphotometer (Messwellenlänge: 250 nm)
Säule:	SUMIPAX ODS Z-CLUE, hergestellt von Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. (3 µm, 4,6 mm I.D. x 100 mm)
Säulentemperatur:	konstante Temperatur um 40 °C
Mobile Phase A:	0,1 %ige wässrige Phosphorsäurelösung
Mobile Phase B:	Acetonitril
Gradientenbedingung:	Der Konzentrationsgradient wird wie folgt durch Änderung des Mischungsverhältnisses der mobilen Phase B gesteuert.

Zeit (min)	Mobile Phase B (%)
0	10
40	90
50	90
50,1	10
60	10

Beispiel 1

[0048]

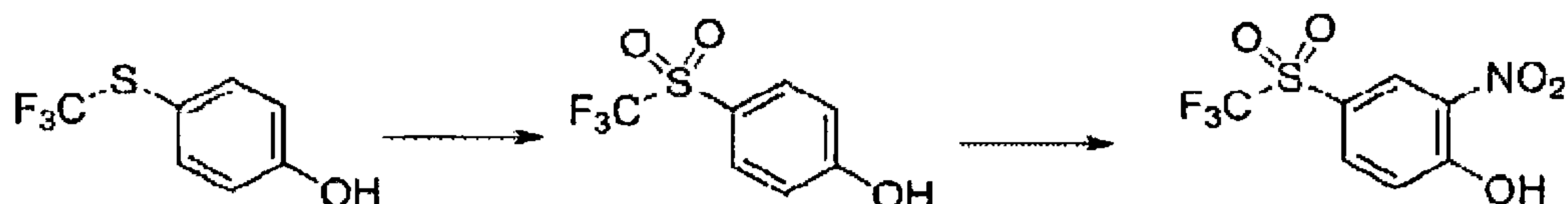


[0049] Zu einer Mischung aus 20,0 g 4-(Trifluormethylsulfanyl)phenol, 10,0 g Wasser, 10,0 g 2-Ethylhexansäure und 1,70 g Natriumwolframat-Dihydrat wurden über 10,5 Stunden bei 75 °C 30,03 g 35-gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid zugetropft und die Mischung wurde 12 Stunden lang gerührt. Der Reaktionsmischung wurde eine 22-gew.-%ige wässrige Natriumsulfitlösung zugetropft und die Phasen wurden getrennt. Die erhaltene wässrige Phase wurde mit 10,0 g 2-Ethylhexansäure extrahiert. Die beiden erhaltenen organischen Phasen wurden vereinigt, und man erhielt 42,65 g (Gehalt: 53,0 Gew.-%) einer Lösung, die 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol enthielt.

[0050] Zum Ausfällen von Kristallen wurden der erhaltenen Lösung 80,0 g Hexan zugegeben und die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die ausgefällten Kristalle wurden abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Xylol gewaschen. Die erhaltenen Kristalle wurden unter reduziertem Druck getrocknet, und man erhielt 19,16 g 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol (Gehalt: 98,1 Gew.-%).

Beispiel 2

[0051]



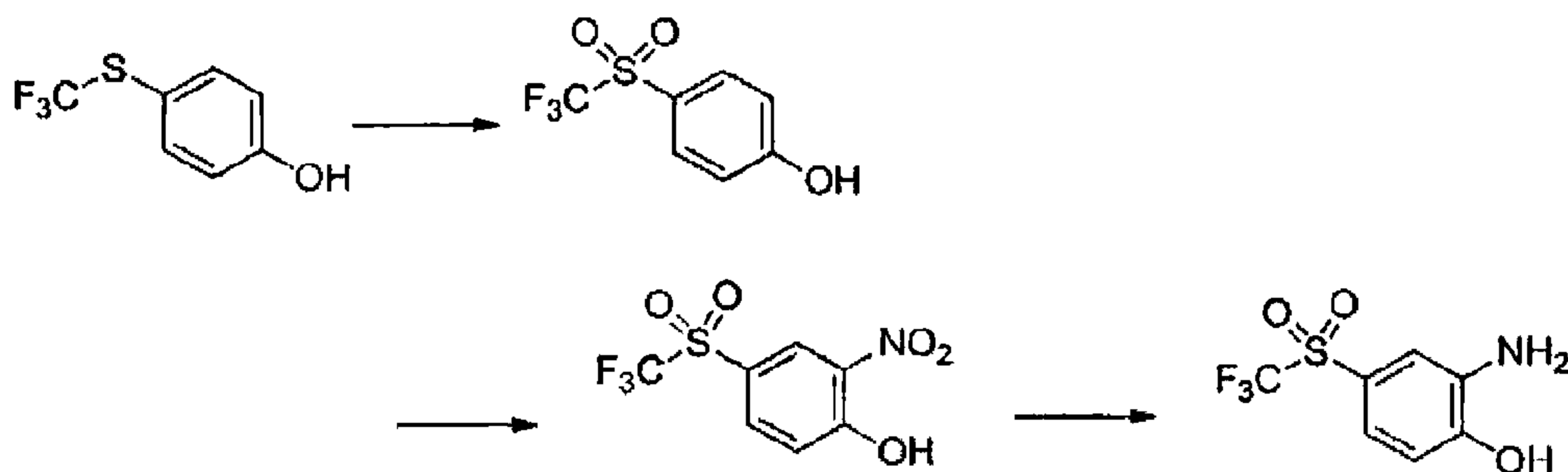
[0052] Zu einer Mischung aus 75,0 g 4-(Trifluormethylsulfanyl)phenol, 37,5 g Wasser, 37,5 g 2-Ethylhexansäure und 6,38 g Natriumwolframat-Dihydrat wurden über 10,5 Stunden bei 75 °C 112,60 g 35-gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid zugetropft und die Mischung wurde 12 Stunden lang gerührt. Der Reaktionsmischung wurde eine 22-gew.-%ige wässrige Natriumsulfitlösung zugetropft und die Phasen wurden getrennt. Die erhaltene wässrige Phase wurde mit 37,5 g 2-Ethylhexansäure extrahiert. Die beiden erhaltenen organischen Phasen wurden vereinigt, es wurden 7,5 g Wasser zugegeben, anschließend wurden 214,63 g 96-gew.-%ige Schwefelsäure zugetropft und weiterhin wurden über 5 Stunden bei 30 °C 28,79 g 98-gew.-%ige Salpetersäure zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht, es wurden 29,27 g Wasser zugegeben, und anschließend wurden 120,01 g einer 28-gew.-%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung zugetropft und die Lösung wurde abgetrennt. Zu der erhaltenen organischen Phase wurden

73,18 g Wasser gegeben und die Phasen wurden getrennt. Man erhielt 187,16 g (Gehalt: 52,0 Gew.-%) einer Lösung, die 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol enthält.

[0053] Zum Ausfällen von Kristallen wurden der erhaltenen Lösung 150,0 g Hexan zugegeben und die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Hexan gewaschen. Die erhaltenen Kristalle wurden unter reduziertem Druck getrocknet, und man erhielt 79,04 g 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol (Gehalt: 98,5 Gew.-%).

Beispiel 3

[0054]



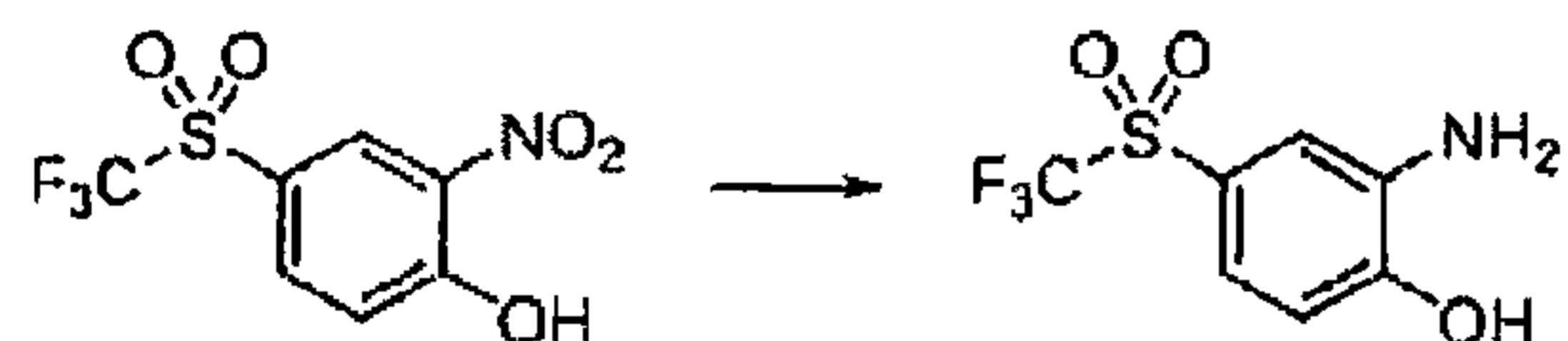
[0055] Zu einer Mischung aus 80,0 g 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol, 40,0 g Wasser, 40,0 g 2-Ethylhexansäure und 6,80 g Natriumwolframat-Dihydrat wurden bei 75 °C über 10,5 Stunden 120,11 g 35-gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid zugetropft und die Mischung wurde 12 Stunden lang gerührt. Der Reaktionsmischung wurde eine 22-gew.-%ige wässrige Natriumsulfidlösung zugetropft und die Phasen wurden getrennt. Die erhaltene wässrige Phase wurde mit 40,0 g 2-Ethylhexansäure extrahiert. Die beiden resultierenden organischen Phasen wurden vereinigt.

[0056] Zu 198,19 g der erhaltenen organischen Phase wurden 8,0 g Wasser gegeben, gefolgt von Zutropfen von 228,94 g 96-gew.-%iger Schwefelsäure und weiterem Zutropfen von 30,71 g 98-gew.-%iger Salpetersäure bei 30 °C über 5 Stunden. Nach 1 Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht, es wurden 31,23 g Wasser zugegeben, und anschließend wurden 128,05 g einer 28-gew.-%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung zugetropft und die Phasen wurden getrennt. Zu der erhaltenen organischen Phase wurden 78,06 g Wasser gegeben und die Lösung abgetrennt. Man erhielt 237,48 g (Gehalt: 41,6 Gew.-%) einer Lösung, die 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol enthält.

[0057] Zu 24,1 g der erhaltenen Lösung wurden 5,0 g 2-Propanol gegeben und anschließend wurden 0,29 g Platin/Kohle (geträgerte Platinmenge: 3 Gew.-%, Wassergehalt: 61 Gew.-%) zugegeben und die Lösung wurde unter einer Wasserstoffatmosphäre (Wasserstoffpartialdruck: 0,5 MPa) 5 Stunden lang bei 40 °C gerührt. Platin/Kohle wurde aus der Reaktionsmischung abfiltriert und mit 2-Propanol gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und man erhielt 24,8 g einer Lösung, die 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol (Gehalt: 19,5 Gew.-%) enthält. Die erhaltene Lösung wurde auf 19,6 g eingengt und bei 40 °C wurden 5,0 g Heptan zugegeben und die Lösung dann abgekühlt. Nach Bestätigung von Kristallpräzipitation bei 34 °C wurde die Lösung auf 5 °C abgekühlt, es wurden bei 5 °C weiter 15,0 g Heptan zugegeben und die Mischung wurde zum Ausfällen von Kristallen 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit 12,5 g eines Mischlösungsmittels aus 2-Propanol/Heptan = 1/2 gewaschen. Die erhaltenen Kristalle wurden unter reduziertem Druck getrocknet, und man erhielt 4,8 g 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol (Gehalt: 98,7 Gew.-%).

Beispiel 4

[0058]



[0059] Zu einer Mischung aus 10,00 g 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol, 15,11 g Methanol, 2,12 g Toluol und 7,26 g 2-Ethylhexansäure wurden 21,6 mg Ammoniumvanadat(V) gegeben, und anschließend wurden 132,0 mg Platin/Kohle (geträgerte Platinmenge: 3 Gew.-%, Wassergehalt: 55 Gew.-%) zugegeben und die Lösung wurde unter einer Wasserstoffatmosphäre (Wasserstoffpartialdruck: 0,8 MPa) 4 Stunden lang bei 40 °C gerührt. Platin/Kohle wurde aus der Reaktionsmischung abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und man erhielt 40,09 g (Gehalt: 21,94 Gew.-%) einer Lösung, die 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol enthält.

Beispiel 5

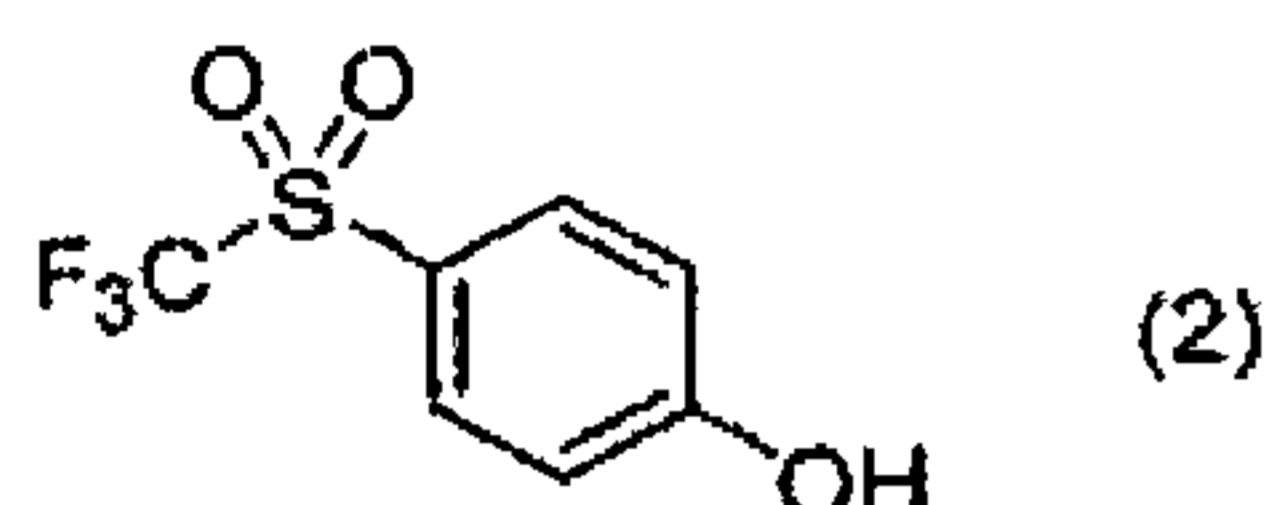
[0060] Zu einer Mischung aus 24,99 g 4-(Trifluormethylsulfanyl)phenol, 12,54 g Wasser, 12,49 g Octansäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) und 0,84 g Natriumwolframat-Dihydrat wurden bei 75 °C über 17 Stunden 52,07 g 30-gew.-%iges wässriges Wasserstoffperoxid zugetropft und die Mischung wurde 20 Stunden lang gerührt. Der Reaktionsmischung wurde eine 22-gew.-%ige wässrige Natriumsulfitlösung zugetropft und die Phasen wurden getrennt. Man erhielt 45,1 g (Gehalt: 57,9 Gew.-%) einer Lösung, die 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol enthielt.

Industrielle Anwendbarkeit

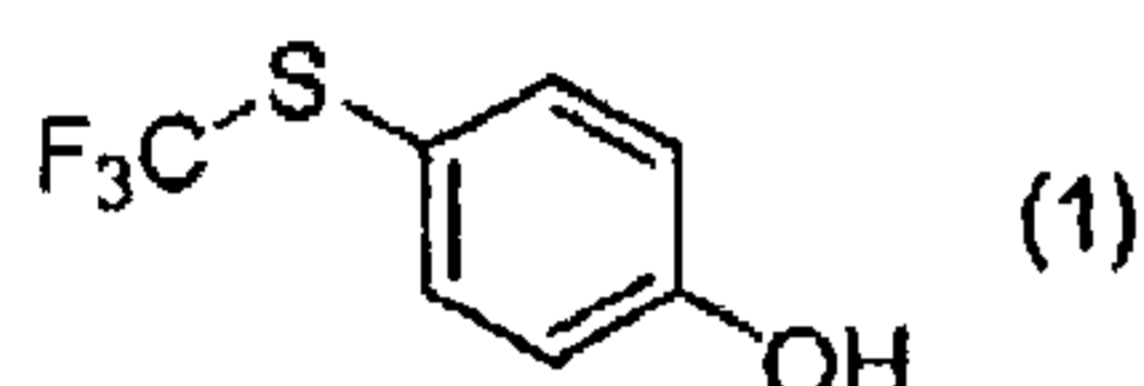
[0061] Gemäß der vorliegenden Erfindung können 4-(Trifluormethylsulfonyl)phenol, 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-nitrophenol und 4-(Trifluormethylsulfonyl)-2-aminophenol hergestellt werden, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pharmazeutika und Agrochemikalien dienen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (2):

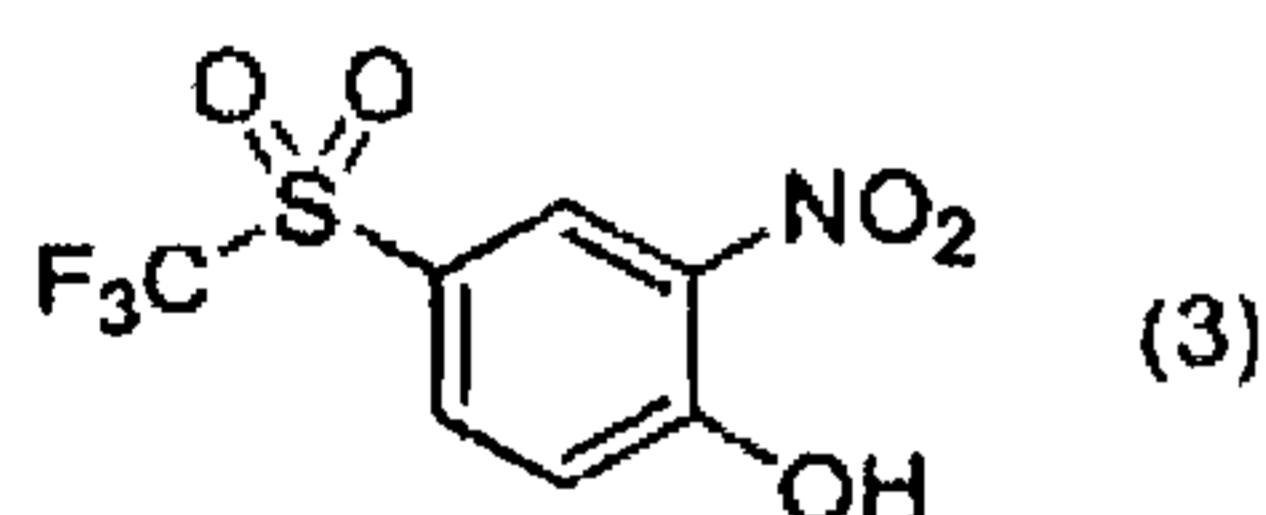


durch Oxidieren einer Verbindung der Formel (1):

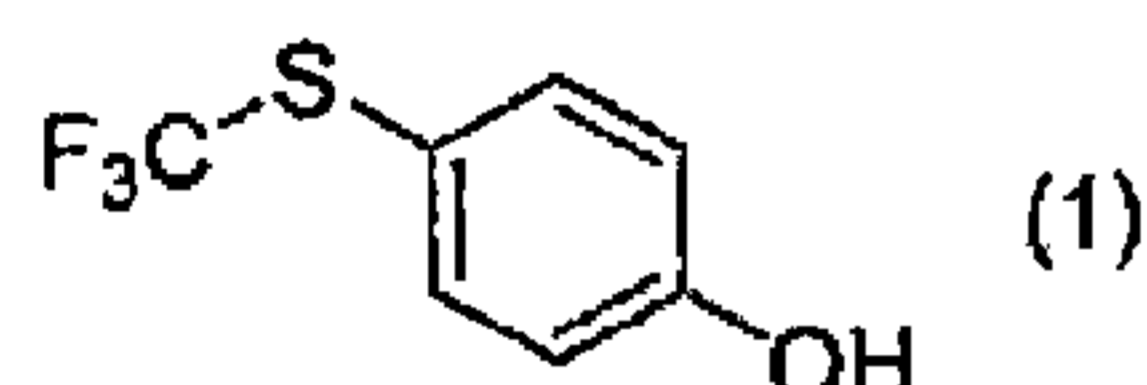


mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure.

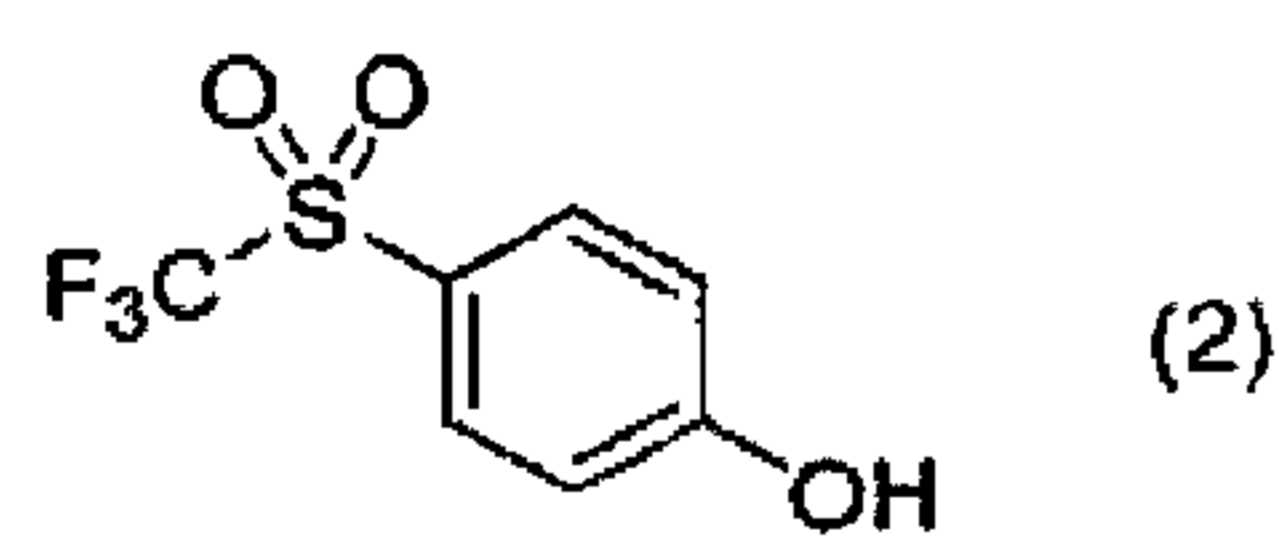
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge der eingesetzten gesättigten C8-Carbonsäure das 0,5 bis 2,0-fache des Gewichts der Verbindung (1) beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (3):



durch Oxidieren einer Verbindung der Formel (1):

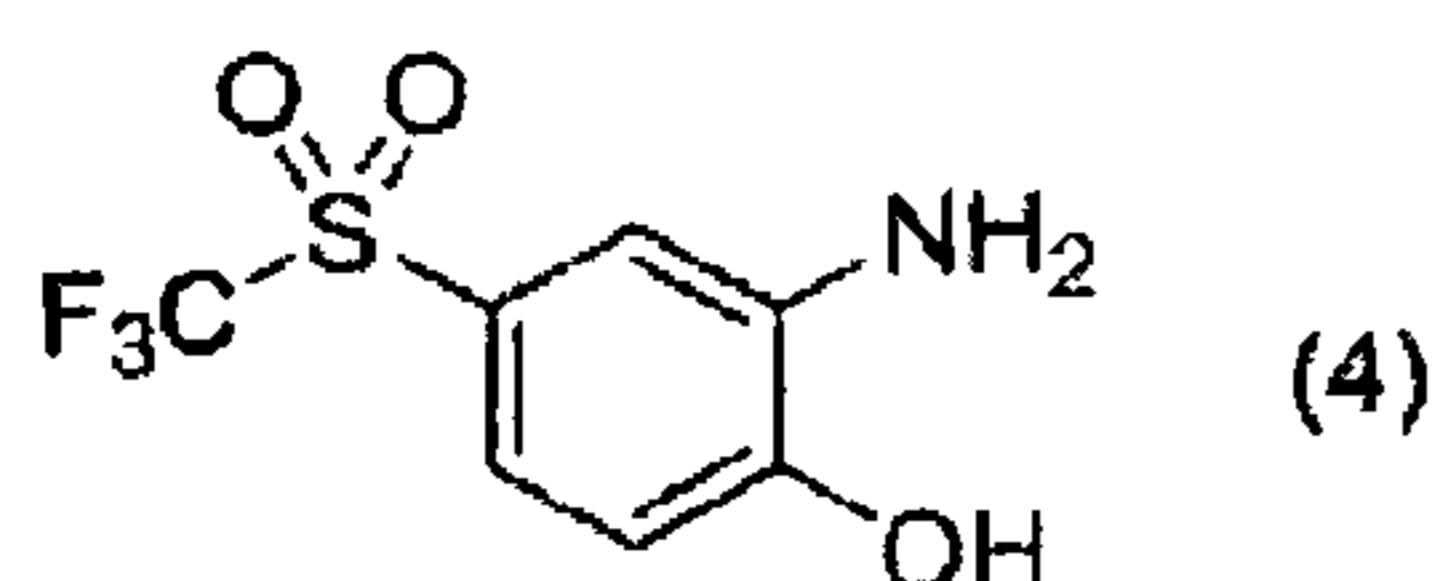


mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugabe von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung, um eine Lösung zu erhalten, die eine Verbindung der Formel (2) enthält:

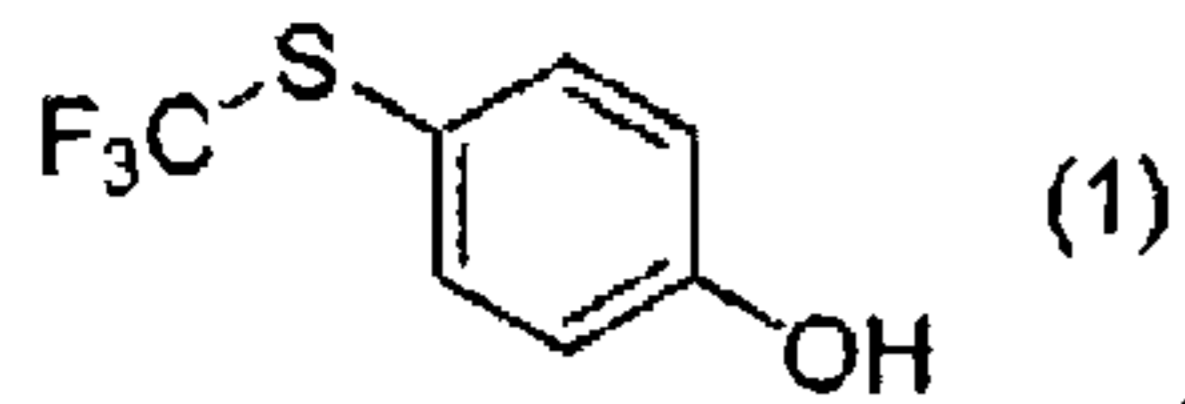


und durch Zugabe eines Nitrierungsmittels zu der die Verbindung der Formel (2) enthaltenden Lösung.

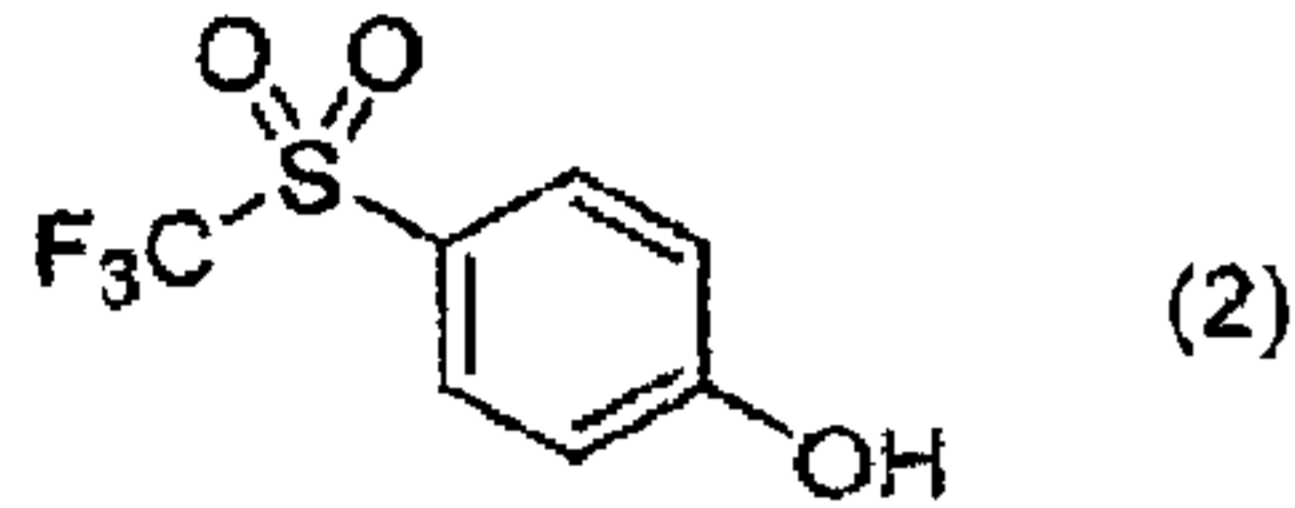
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Menge der eingesetzten gesättigten C8-Carbonsäure das 0,5 bis 2,0-fache des Gewichts der Verbindung (1) beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die gesättigte C8-Carbonsäure 2-Ethylhexansäure ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (4):



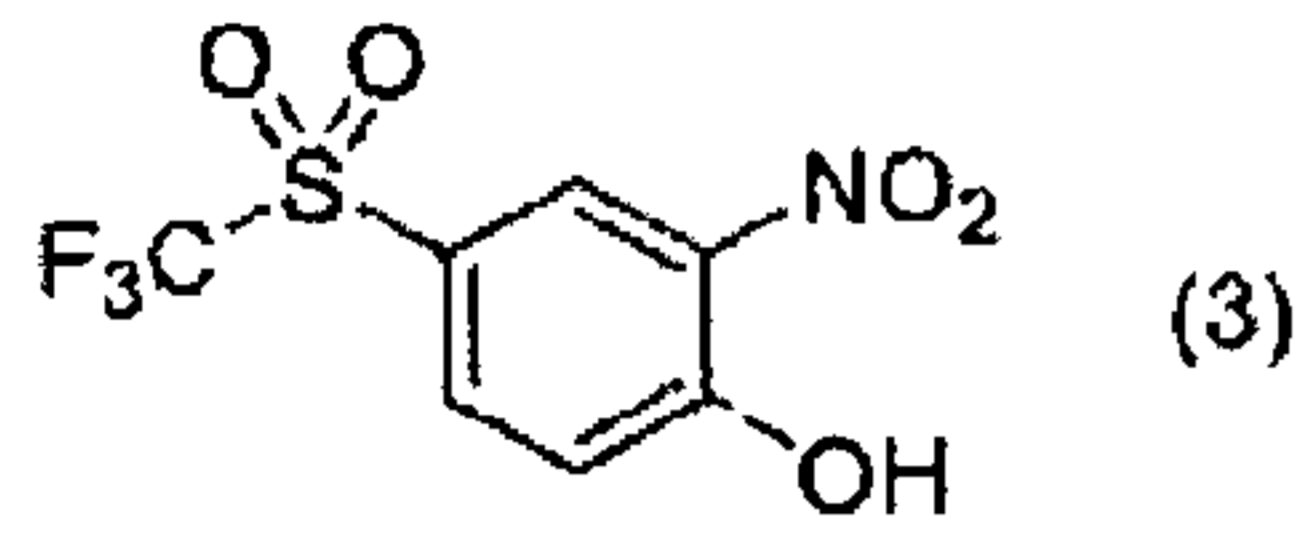
durch Oxidieren einer Verbindung der Formel (1):



mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat und einer gesättigten C8-Carbonsäure, anschließendes Zugabe von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung, um eine Lösung zu erhalten, die eine Verbindung der Formel (2) enthält:



durch Durchführen einer Nitrierungsreaktion durch Zugabe eines Nitrierungsmittels zu der die Verbindung der Formel (2) enthaltenden Lösung, anschließendes Zugabe von Wasser zu der resultierenden Mischung und Abtrennen der resultierenden Lösung, um eine Lösung zu erhalten, die eine Verbindung der Formel (3) enthält:



und durch Durchführen einer Reduktionsreaktion unter einer Wasserstoffatmosphäre und durch Zugabe eines heterogenen Übergangsmetallkatalysators zu der die Verbindung der Formel (3) enthaltenden Lösung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Menge der eingesetzten gesättigten C8-Carbonsäure das 0,5 bis 2,0-fache des Gewichts der Verbindung (1) beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der heterogene Übergangsmetallkatalysator ein Platingruppen-Katalysator ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der heterogene Übergangsmetallkatalysator ein Platingruppen-Katalysator ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei die gesättigte C8-Carbonsäure 2-Ethylhexansäure ist.