



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

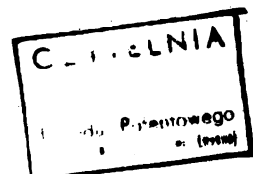
Zgłoszono: 29.12.77 (P. 203 537)

Pierwszeństwo: 29.12.76 dla zastrz. 13—17
26.10.77 dla zastrz. 1—12
Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984

Int. Cl³ C07C 103/32



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania N, N-dwupodstawionych chlorowcoacyloamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N, N-dwupodstawionych chlorowcoacyloamidów, zwłaszcza N, N-dwupodstawionych chlorowcoacetanilidów, użytecznych w rolnictwie, np. jako środki szkodnikobójcze lub regulatory wzrostu roślin.

Chlorowcoacyloamidy i chlorowcoacetanilidy powyższego typu są związkami znanymi i wytwarza się je różnymi sposobami. W jednym z nich, przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 863 752, działając na pierwszo- lub drugorzędową aminę chlorkiem kwasowym lub kwasem chlorowcooctowym, typowo w obecności wodorotlenku sodu, zobojętniającego powstający chlorowcowodór, otrzymuje się N-podstawione 2-chlorowcoacetanilidy. Podobny sposób jest opisany w zgłoszeniu patentowym RFN DOS nr 1 903 198, w którym związki przejściowe i produkty końcowe charakteryzują się alkoksyetylowym podstawnikiem atomu azotu, przy czym rodnik etylowy może być podstawiony jednym lub dwoma rodnikami metylowymi.

W sposobie przedstawionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 574 746, N-podstawione N-cykloalkenilo-2-chlorowcoacetamidy otrzymuje się przez chlorowcoacetylowanie odpowiedniej N-podstawionej cykloalkiloaminy, w obecności akceptora kwasu.

Inny sposób wytwarzania 2-chlorowcoacetanilidów jest przedstawiony w opisach patentowych

2

Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945 i 3 547 620. W sposobie tym, na odpowiedni przejściowy N-chlorowcometylo-2-chlorowcoacetanilid działa się odpowiednim alkoholem, korzystnie w obecności czynnika wiążącego kwas.

W analogicznym sposobie, podanym w kanadyjskim opisie patentowym nr 867 769, na fluoroacyloamino-trójchlorometylo-chlorometan działa się związkiem siarkowym o wzorze Me-S-R, w którym Me oznacza atom wodoru lub atom metalu alkalicznego.

Jeżeli związek siarkowy jest stosowany w postaci wolnej, to korzystne jest użycie czynnika wiążącego kwas, jeżeli natomiast wprowadza się go w postaci soli, to dodanie czynnika wiążącego kwas nie jest konieczne.

Sposoby z powyższych opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 863 752, 3 442 945 i 3 547 620 są również przedstawione w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 875 228, jako użyteczne do wytwarzania 2-chlorowcoacetamidów (nazywanych również acyloaminami), jak N-chloroacetylo-N-podstawione (atorem wodoru, niższym rodnikiem alkilowym, alkoksymetylowym, alliloksymetylowym lub metoksyetylowym) aminoindany.

Sposób według wynalazku, w zakresie obejmującym alkoholizę przejściowego N-chlorowcoalkilo-N-podstawionego-2-chlorowcoacyloamidu lub 2-chlorowcoanilidu dotyczy wytwarzanie tego zwią-

zku przez chlorowcoacetylowanie odpowiedniego związku fenyloazometinowego, przedstawione np. w powyższych opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945, 3 547 620 i 3 875 228 oraz w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 637 847.

W innym sposobie, opisanym w Journal of the Chemical Society, vol. 1, str. 2087—88 (1974), autor O. O. Orazi i inni, N-chlorowco-N-podstawione amidy i imidy metylenuje się dwuazometanem na wiązaniu azot-chlorowec, otrzymując odpowiedni N-chlorowcometylo-N-podstawiony amid lub imid, który następnie kondensuje się ze związkiem nukleofilowym. Przykładowo, w reakcji N-chloro-N-metylo-2-chloroacetamidu z dwuazometanem otrzymuje się odpowiedni N-chlorometylo-N-metylo-2-chloroacetamid, na który można następnie działać związkami nukleofilowymi.

W wyżej wspomnianym opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 574 746, w przykładach XLVII i LIV, przedstawiono odpowiednio N-chlorometylo- i N-bromometylo-N-podstawione cykloalkenylo-2-chlorowcoacetamidy, będące przedstawicielami tej klasy związków, które mogą służyć jako produkty przejściowe w sposobie według wynalazku.

Inny znany sposób wytwarzania pewnych związków przejściowych, stosowanych w sposobie według wynalazku, obejmuje N-chlorowcoalkilowanie odpowiedniej aniliny z następnym N-chlorowcoacylowaniem. Przykładowo, N-2-chloroetylo- lub N-2-chloro-2-metyloetylo-2-chlorowcoacetanilidy można otrzymać działając na odpowiednią anilinę odpowiednio p-toluenosulfonianem 2-chloroetylu lub p-toluenosulfonianem 2-chloro-1-metyloetylu, z następnym chloroacetylowaniem. Jeszcze inny sposób wytwarzania przejściowych związków N-chlorowcoalkilowych obejmuje działanie na odpowiedni chlorowcoalkan, np. 1-chloro-2-bromoetan, odpowiednią anilinę, z następnym chloroacetylowaniem.

W procesie wytwarzania N-podstawionych 2-chlorowcoacetanilidów w drodze alkoholizy odpowiedniego przejściowego N-chlorowcoalkilo-2-chlorowcoacetanilidu, jako produkt uboczny powstaje chlorowcowodór, który nie tylko ujemnie wpływa na wydajność pożądanego produktu, lecz również powoduje zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Dlatego, jak wskazano w wyżej podanych opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945, 3 547 620 i 3 875 228, konieczne jest przeprowadzenie alkoholizy w obecności czynnika wiążącego kwas.

Przykłady dotychczas stosowanych czynników wiążących kwas obejmują nieorganiczne i organiczne zasady, jak wodorotlenki i węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych np. wodorotlenek sodu i potasu, węglan sodu itp., trzeciorzędowe aminy, np. trójmetyloamina i trójetyloamina, pirydynę i zasady pirydyniowe, amoniak, czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe i alkohole metali, np. metylan i etylan sodu i potasu. Zarówno chlorowcowodór jak i czynnik wiążący kwas mogą powodować niepożądane reakcje ubocz-

ne, a więc stanowią wadę sposobów według dotychczasowego stanu techniki.

Poważną wadą, charakteryzującą zwykle wyżej wspomniane sposoby według dotychczasowego stanu techniki jest to, że czynnik wiążący kwas reaguje z powstającym jako produkt uboczny chlorowcowodorem, z wytworzeniem nierozpuszczalnych osadów, które muszą być wydzielone z mieszaniny reakcyjnej i zagospodarowane. Wydzielenie pożądanego produktu z odpadowych produktów ubocznych często wymaga i/lub obejmuje odpędzenie zastosowanego rozpuszczalnika, przemywanie wodą, odpędzanie chlorowcowodoru parą wodną, odwadnianie, sączenie i/lub utrwalenie produktu.

Inne procedury oczyszczania obejmują frakcjonowaną destylację pod ciśnieniem niższym lub wyższym od atmosferycznego, ekstrakcję rozpuszczalnikiem, destylację warstwową, rekrytalizację itp. Przykładowo w przykładzie IV wyżej podanych opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945 i 3 547 620, przy wytwarzaniu N-(butoksymetylo)-2'-III rz. butylo-6'-metylo-2-chloroacetanilidu (nazwa zwyczajowa „terbutylchlor”) czynnik wiążący kwas, np. trójetyloamina, tworzy objętościowy osad drobnych igieł chlorowodoru trójetyloaminy, który musi być usunięty przez przemywanie wodą, odpędzenie rozpuszczalnika i sączenie. Ten sam problem jest opisany w wyżej wspomnianym opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 574 746 (patrz kolumna 6, wiersze 18—33).

Jako inny przykład, gdy w produkcji 2', 6'-dwuetylo-N-(metoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (nazwa zwyczajowa „alachlor”, składnik czynny handlowego środka chwastobójczego Lasso R) jako czynnik wiążący kwas stosuje się amoniak, jako stały produkt uboczny powstaje w dużej ilości chlorek amonu, który musi być zagospodarowany.

W pewnych przypadkach, w trakcie alkoholizy przejściowego związku N-chlorowcoalkilowego lub po niej, wytworzony jako produkt uboczny chlorowcowodór może być usunięty w drodze konwencjonalnej destylacji. Jednakże chlorowcowodór jest gazowym zanieczyszczeniem środowiska.

Ponadto, w pewnych przypadkach destylacji reagującego alkoholu i uboczno cahlorowcowodoru powstaje halogenek alkilu i woda, która wpływa szkodliwie na wydajność produktu. Dalej, pewien procent chlorowcowodoru pozostaje w mieszaninie reakcyjnej i musi być usunięty czynnikiem wiążącym kwas, co jak wyżej wspomniano prowadzi do powstania stałego produktu odpadowego. Przykładowo, we wcześniejszej pracy nad procesemalachlor, usiłowano usunąć powstający jako produkt uboczny HCl nadmiarem metanolu, w drodze konwencjonalnej destylacji próżniowej. Jednakże usiłowania te obejmowały przedłużone, np. do około 2 godzin, wystawienie przejściowego związku N-chlorometylowego i produktu końcowego (alachloru) na szkodliwe działanie HCl, wody i innych produktów ubocznych,

co powodowało znaczne zmniejszenie wydajności alachloru. Doprowadziło to do wniosku, że w etapie destylacji lub po nim winien być użyty czynnik wiążący kwas, w celu zapobieżenia wyżej wymienionym wadom.

W świetle rozważań dotyczących oszczędności energii i ochrony środowiska, związanych z zagospodarowaniem odpadów procesowych, stało się niezwykle istotne znalezienie nowego sposobu eliminującego lub zmniejszającego szkodliwy wpływ wszelkiego rodzaju odpadów z procesu chemicznego, stałych, ciekłych i gazowych.

W pewnych przypadkach szkodliwe produkty uboczne można poddać zabiegom umożliwiającym zawrócenie ich składników do obiegu. Jednakże każdy z takich zabiegów wymaga dodatkowych nakładów kapitałowych i eksploatacyjnych oraz pochłania energię. Tak więc znacznie bardziej pożądane jest zapobieganie powstawaniu szkodliwych dla środowiska produktów, tak dalece, jak to jest możliwe.

Dalszym problemem związanym ze sposobami według dotychczasowego stanu techniki wytwarzania 2-chlorowcoacetanilidów jest to, że prowadzone są one w sposób nieciągły, ze wszystkimi tego wadami, zwłaszcza w przypadku skali przemysłowej.

Reakcja między zdefiniowanymi poniżej związkami przedstawionymi wzorami 2 i 3 jest odwracalną reakcją drugiego rzędu. Schemat 1 przedstawia reakcję zachodzącą w przykładzie I.

Ponieważ reakcja jest odwracalna, ustalają się warunki równowagi. Na równowagę tę wpływa i jest z nią związanych bezpośrednio szereg czynników, np. stężenie alkoholu i/lub produktu ubocznego chlorowcowodoru. Przykładowo, w schemacie 1 ze wzrostem stężenia alkoholu (b), a więc ze wzrostem wartości stosunku (b):(a) (do danego praktycznego maksimum), równowaga przesuwa się na prawo, z powodu dodatkowej konwersji materiału wyjściowego (a), z wytworzeniem większej ilości produktu (c) i ubocznego chlorowcowodoru (d).

Innym sposobem przesuwania w prawo równowagi przedstawionej schematem 1 jest usuwanie chlorowcowodoru (d), czego można dokonać dodając czynnika wiążącego kwas, np. trzeciorzędowej aminy, jak trójetyloamina, jak to przedstawiono w wyżej wspomnianych opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 547 620 i 3 442 945 oraz kanadyjskim nr 867 679. Jednakże użycie materiału wiążącego kwas jest związane z innymi wadami, jak wyżej opisano.

Powyższy kanadyjski opis patentowy nr 867 679 sugeruje, że jeżeli wyjściowy związek siarkowy jest w postaci soli metalu alkalicznego, to materiał wiążący kwas jest niepotrzebny, ponieważ taka sól sama stanowi zasadowe środowisko, korzystne w danej reakcji opisanej w patencie.

Jeżeli natomiast wyjściowy związek siarkowy jest stosowany w postaci wolnej, to dla związania powstającego jako produkt uboczny chlorowodoru konieczne jest użycie czynnika wiążącego kwas.

Choć proces przedstawiony w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945 i 3 547 620 jest opisany jako korzystnie prowadzony w obecności czynnika wiążącego kwas (czego przykłady podano we wszystkich wykonaniach roboczych), rodzi się wniosek że ten sam proces może być prowadzony bez dodawania czynnika wiążącego kwas. Jednakże, jak wcześniej wspomniano, próby prowadzenia procesu opisanego w patentach Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945 i 3 547 620, w celu uzyskania korzystnego produktu — alachloru, bez czynnika wiążącego kwas, dodawanego w celu związania ubocznego chlorowcowodoru, dawały znaczne zmniejszenie wydajności tego produktu.

W celu porównania wyników procesu opisanego w patentach Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945 i 3 547 620, prowadzonego bez użycia czynnika wiążącego kwas, z procesem według wynalazku, przeprowadzono próby przedstawione w poniższych przykładach VIII—XII. W każdym z tych przykładów wyjściowy N-chlorometylo-2-chloroacetanilid otrzymano w reakcji odpowiednio podstawionej N-metylenoaniliny z halogenkiem chlorowcoacetylu, jak w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 442 945 i 3 547 620.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony sposób wytwarzania 2-chlorowcoacyloamidów lub 2-chlorowcoacetanilidów, eliminujący wady sposobów według dotychczasowego stanu techniki. Szczególnymi zaletami sposobu według wynalazku są pominięcie czynnika wiążącego kwas i zasadniczy brak stałych zanieczyszczeń, co zmniejsza zużycie surowca, aparaturę i kosztą oddzielania i zagospodarowania odpadów, szkodliwych dla środowiska.

Sposób według wynalazku realizuje się w sposób ciągły, jest on prosty i tani, oszczędza energię, zmniejsza zanieczyszczanie środowiska, a wydajność i czystość produktu jest tak wysoka jak w sposobach według dotychczasowego stanu techniki lub wyższa.

Sposób według wynalazku wytwarzania w sposób ciągły N, N-dwupodstawionych chlorowcoacyloamidów o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy, alkinowy, alkoksylowy, polialkoksylowy, alkoksyalikilowy lub polialkoksyalikilowy, zawierające 1—18 atomów węgla rodnik cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy, lub cykloalkenylowy, zawierające w pierścieniu 5—7 atomów węgla rodnik arylowy, aralkilowy lub alkarylowy, zawierające 6—18 atomów węgla albo wyżej wymienione rodniki podstawione podstawnikami nie reagującymi z wodorem, np. rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, grupą wodorotlenową, alkoksylową, nitrową, cyjanową, chlorowcoalkilową, alkoksyalikilową, alkiolotio, trójfluorometylową lub dwa podstawniki łącznie tworzą łańcuch alkilenowy;

R⁴ i R⁵ oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluoru, rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy, alkoksylowy lub alkoksyalikilowy, zawierające 1—6 atomów węgla;

się od około -25 do 125°C lub wyższą, zależnie od temperatury topnienia/wrzenia stosowanych reagentów.

W tych wykonaniach wynalazku, które obejmują większą liczbę etapów reakcja/rozdział, stężenie chlorowcowodoru znacznie zmniejsza się w kolejnych strefach reakcji, stąd odpowiednia temperatura reakcji nieco przewyższa temperaturę stosowaną w etapie (a), co ma na celu doprowadzenie reakcji nie przereagowanego związku o wzorze 2 z dodatkowym alkoholem do zakończenia. Tak więc temperatura w drugiej i dalszych strefach reakcji utrzymuje się zwykle w zakresie od około -25 do 175°C lub, jeżeli to jest konieczne, jest wyższa.

Odpowiednią temperaturą w strefie (strefach) rozdziału jest temperatura od około 50 do 175°C , a odpowiednim ciśnieniem absolutnym $133,3$ — 39990 Pa, zależnie od temperatury wrzenia danego związku o wzorze 3.

W realizacji sposobu według wynalazku nie jest wymagany rozpuszczalnik, jednakże w wielu przypadkach rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik może być stosowany do zmniejszenia szybkości reakcji i/lub wspomżenia rozpuszczalnika, przeprowadzania w zawieszinę i/lub odzysku reagentów, produktów ubocznych i produktów głównych. Odpowiednimi rozpuszczalnikami lub rozcieńczalnikami są obojętne w warunkach reakcji, jest eter naftowy, CCl_4 , alifatyczne i aromatyczne węglowodory, np. heksan, benzen, toluen, ksyleny itp. oraz chlorowcowane węglowodory, np. monochlorobenzen.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że reagenty o wzorze 3 można łatwo wydzielać z ich kompleksu z powstającym jako produkt uboczny chlorowcowodorem, oczyszczać i zwracać do jednego lub więcej etapów reakcyjnych procesu.

W podobny sposób łatwo można również odzyskać chlorowcowodór, w celu zastosowania w licznych operacjach przemysłowych, np. trawieniu metali, utleniającym chlorowaniu, elektrolizie do pierwiastkowego chloru i wodoru itp. lub w inny sposób zagospodarować, nie czyniąc szkód w otoczeniu.

W jednym z odpowiednich układów odzysku/zawracania surowca, stosowanym w odniesieniu do kompleksu metanol/ HCl , powstającego w procesie alachlor, opisanym w przykładach I, XI i XII, kompleks metanol/ HCl z etapu (etapów) rozdziału jest wprowadzony do układu destylacyjnego, z którego otrzymuje się oczyszczony metanol.

W dalszym odniesieniu do sposobu według wynalazku, gdzie stosuje się reagenty czystości technicznej, należy zdawać sobie sprawę z tego, że im wyższa jest czystość tych reagentów, tym wyższej jakości będą produkowane związki o wzorze 1. Choć w pewnych przypadkach można stosować związki o wzorze 3, np. metanol, zawierające małą ilość wody, znacznie korzystniejsze jest stosowanie związków bezwodnych, ponieważ woda może powodować hydrolizę reagentów o wzorze 2, co powoduje zanieczyszczenie produktu o wzorze 1.

Należy jednak rozumieć, że w szczególnym przypadku, gdzie R^6 jest atomem wodoru, sama woda może być stosowana jako związek o wzorze 3, w celu wytworzenia pewnych związków o wzorze 1 przez hydrolizę przejściowego związku N-chlorowcoalkilowego.

Przykładowo, w dotychczasowym stanie techniki opisano, że 2'-IIIrz. butylo-6'-etylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilid jest hydrolizowany wodą w obecności czynnika wiążącego kwas, z wytworzeniem odpowiedniego związku N-hydroksymetylowego, który jest użyteczny jako środek chwastobójczy (patrz np. przykład I w brytyjskim opisie patentowym nr 1 088 397). Tak więc w pewnych wykonaniach sposobu według wynalazku obecność pewnej ilości wody może być szkodliwa dla wydajności produktu lecz w innych wykonaniach, zależnie od reaktywności wody z innymi reagentami i produktami końcowymi, woda nie jest szkodliwa. Podobnie, ponieważ chlorowcowodór ujemnie wpływa na jakość produktu, korzystnie jest stosować reagenty zasadniczo wolne od chlorowcowodorów, jak HCl .

Reprezentatywne związki wytwarzane sposobem według wynalazku obejmują te, w których rodniki w powyższych wzorach mają następujące znaczenie:

R — atom wodoru, rodniki alkilowe, o 1—18 atomach węgla, np. metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, pentylowy, heksylowy, heptylowy, oktylowy, nonylowy, decylowy, undecylowy, dodecylowy, pentadecylowy, oktadecylowy, itp., alkenylowy, np. winylowy, alilowy, krotylowy, metalilowy, butenylowy, pentenylowy, heksenylowy, heptenylowy, oktenylowy, nononylowy, decenylowy, itp., alkinilowy, np. etynylowy, propynylowy, butynylowy, pentynylowy, heksynylowy, itp., analogi alkoksyłowe, polialkoksyłowe i polialkoksyalkilowe powyższych rodników alkilowych rodniki cykloalkilowe i cykloalkiloalkilowe mające do 7 atomów węgla w pierścieniu np. cyklopropylowy, cyklobutylowy, cyklopentylowy, cykloheksylowy, cykloheptylowy, cyklopropylometylowy, cyklobutylometylowy, cyklopentylometylowy itp., cykloalkenylowe i cykloalkadienylowe mające do 7 atomów węgla w pierścieniu, np. cyklopentenowe, cykloheksenowe i cykloheptenowe jedno- lub dwukrotnie nienasycone, rodniki aryłowe o 6—18 atomach węgla, aralkilowe i alkaryłowe, np. fenyłowy, toliłowy, ksylilowy, benzylowy, naftylowy itp. oraz powyższe rodniki z podstawnikami nie reagującymi z wodorem, np. rodnikami alkilowymi, grupami alkoksyłowymi, atomami chlorowca, grupą nitrową lub cyjanową; jeżeli podstawnikiem jest atom chlorowca, to nie może on być na atomie węgla α , w którym to położeniu reaguje z wodorem.

R^1 , R^2 , R^4 i R^5 — atom wodoru, atom fluoru, rodniki alkilowe C_{1-6} , jak R , chlorowcoalkilowe, np. chlorometylowy, chloroetylowy, bromometylowy, bromoetylowy, jodometylowy, jodoetylowy, trójfluorometylowy, chloropropylowy, bromopropylowy, jodopropylowy, chlorobutylowy, jodobutylowy i ich analogi dwu i trójchlorowce, grupy alkoksyłowe, np. metoksyłowa, etoksyłowa, propo-

ksylowe, butoksyloze, pentoksyloze i heksoksyloze i odpowiednie grupy polialkoksylowe i alkoksyalkilowe, np. metoksymetoksyloza, metoksyetoksyloza, etoksymetoksyloza, etoksyetoksyloza, metoksymetyloza, metoksyetyloza, etoksymetyloza, etoksyetyloza, propoksymetyloza, iropropoksymetyloza, butoksymetyloza, izobutoksymetyloza, III rz. butoksymetyloza, petoksymetyloza, heksoksymetyloza itp.

R¹ i R² mogą być również atomem chloru, bromu lub jodu.

R³ może być atomem wodoru, atomem chlorowca, rodnikiem alkilowym, rodnikiem chlorowcoalkilowym grupą alkoksylozą lub rodnikiem alkoksyalkilowym, jak podane dla R¹, R², R⁴ i R⁵, grupą metylotio, etylotio, propylotio, CN, NO₂, CF₃ lub R⁶ może łączyć się z R¹ lub R², tworząc łańcuch alkilenowy o do 4 atomach węgla, wchodzący w skład acylowanych 5-aminotetralin i acylowanych 4-aminoindanów, przedstawionych w wyżej wzmiankowanym opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 875 228.

R₆ może być atomem wodoru, rodnikiem alkilowym o 1–10 atomach węgla, alkenylozym, alkinilowym, lub alkoksyalkilowym, jak R, rodnikiem karbonyloalkilowym, odpowiadającym powyższym rodnikom alkilowym, np. 2-ketobutylozym, 3-ketopentylozym, 4-ketoheksylozym itp., rodnikiem cykloalkilowym o 3–7 atomach węgla, cykloalkenylozym lub alkilocykloalkilowym jak R, rodnikiem arylozym o 6–12 atomach węgla lub aralkilowym jak R, grupą aminową niepodstawioną lub jedno- lub dwukrotnie podstawioną powyższymi rodnikami, alkilowymi, alkenylozymi lub alkinylozymi o 1–6 atomach węgla, a wszystkie powyższe podstawniki mogą zawierać dalsze, jak rodniki alkilowe, atomy chlorowców, grupy wodorotlenowe, alkoksyloze, nitrowe, cyjanowe lub alkilotio.

R⁷ jest rodnikiem chlorowcoalkilowym o 1–5 atomach węgla, korzystnie monochlorowcoalkilowym o 1–2 atomach węgla, jak chlorometylozy, chloroetylozy, bromometylozy, bromoetylozy, jodometylozy, jodoetylozy, fluorometylozy i fluoroetylozy, rodnikiem dwuchlorowcoalkilowym, jak 1, 1-dwuchlorometylozy, 1, 1-dwubromometylozy, 1, 1-dwujodometylozy itp.

X jest atomem chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu.

Sposób według wynalazku szczególnie nadaje się do wytwarzania wyżej określonych N-podstawionych 2-dwuchlorowcoanilidów, w których R¹, R² i R³ są rodnikami alkilowymi o 1–6 atomach węgla, R⁷ jest rodnikiem monochlorowcometylozym, Y i Y¹ są atomami tlenu, a=0, a b=1 lub 2, korzystnie 1.

Związki o wzorze 1, wytwarzane sposobem według wynalazku, są związkami znanymi. Reprezentatywne związki o wzorze 1 opisane w cytowanej literaturze i w innych, nie cytowanych źródłach.

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami.

Przykład I. Przykład dotyczy zastosowania

sposobu według wynalazku do wytwarzania alachloru. Operacja obejmuje dwuetapową sekwencję reakcja/rozdział, jak następuje:

5 Etap I. Stopiony (45–55°C) 2', 6'-dwuetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilid wprowadza się do usytuowanego w przewodzie mieszalnika, z szybkością 46,67 kg/godz. i miesza z zasadniczo bezwodnym metanolem, który wprowadza się do mieszalnika z szybkością 27,24 kg/godz. Mieszaninę 10 przepompowuje się przez termostatowany reaktor rurowy, utrzymywany w 40–45°C, o długości dającej czas rezydencji co najmniej 30 minut. Reakcja daje z wydajnością około 92%, w stosunku do przejściowego związku N-chlorometylowego, 15 2', 6'-dwuetylo-N-(metoksymetylo)-2-chloroacetanilid i chlorowódor. Powstający HCl rozpuszcza się w nadmiarze metanolu. Wyciek z reaktora skierowuje się do opadowej wyparki warstwowej, pracującej w 100°C i pod absolutnym ciśnieniem 20 3990 · 10² Pa. Kompleks usuwa się i wprowadza do układu odzysku metanolu.

Etap 2. Strumień produktu z wyparki w etapie 1, zawierający głównie alachlor i nieprzereagowany 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilid, wprowadza się do drugiego mieszalnika na przewodzie, do którego wprowadza się również dodatkową ilość metanolu, z szybkością 27,24 kg/godz. Z kolei mieszaninę wprowadza się do 25 drugiej strefy reakcji, również zawierającej termostatowany reaktor rurowy, utrzymywany w 30 60–65°C, z czasem rezydencji 30 minut. Wyciek z tego reaktora wprowadza się do drugiej opadowej wyparki warstwowej, utrzymywanej w 100°C, pod absolutnym ciśnieniem 3999,6 Pa, z której 35 prowadza się kompleks metanolu z zasadniczo całą resztą HCl. Kompleks metanol/HCl z wyparki drugiego etapu miesza się z kompleksem metanol/HCl z wyparki z etapu pierwszego i wprowadza do układu odzysku metanolu, w którym odzyskuje 40 się bezwodny metanol i wprowadza go z powrotem do etapu pierwszego.

Strumień produktu z wyparki w etapie 2 zawiera alachlor w wydajności prawie ilościowej i o czystości powyżej 95%, łącznie z małymi ilościami zanieczyszczeń. Taki alachlor może być z powodzeniem stosowany jako środek chwastobójczy.

50 Jak wynika z niniejszego przykładu, sekwencja reakcja/rozdział w etapie 1 daje alachlor z wysoką wydajnością. Tak więc w optymalnych warunkach czystości i stężenia reagentów, temperatury, czasu rezydencji w reaktorze i strefach rozdziału itp., co najmniej jedna sekwencja procesowa 55 reakcja/rozdział, odpowiadająca etapowi 1 wystarcza do wytworzenia alachloru o czystości handlowej lub innych związków w zakresie powyższego wzoru 1.

Przykład II. Wytwarzanie 2', 6'-dwuetylo-N-(etoksymetylo)-2-chloroacetanilidu

60 Okolo 5,5 g (0,02 mola) 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu rozpuszcza się w 25 ml etanolu i pozostawia w ciągu 30 minut w łaźni utrzymywanej w 45°C. Nadmiar etanolu szybko 65 odpędza się na obrotowej wyparce próżniowej,

w 50°C, pod ciśnieniem 1333,2 Pa. Do pozostałego oleju dodaje się 25 ml świeżego etanolu i w ciągu 30 minut utrzymuje mieszaninę w 65°C. Nadmiar etanolu ponownie odpędza się na wyparce obrotowej. Otrzymuje się około 5,80 g oleju barwy jasnobursztynowej, w którym zawarte jest (na podstawie chromatografii gazowej) 92,8% pożądanego produktu i 1,7% 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu (produkt uboczny). Wydajność produktu wynosi 94,5%.

Przykład III. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie II, stosując te same warunki operacyjne i te same ilości reagentów, z tym, że etanol zastępuje się izopropanolem; otrzymuje się 5,92 g produktu, oleju barwy jasnobursztynowej, o zawartości 90,2% 2', 6'-dwuetylo-N-(izopropoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (wydajność 89,4%) oraz 1,8% stanowiącej produkt uboczny drugorzędowej aminy, 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu.

Przykład IV. Sposobem opisanym w przykładzie II i III, stosując jako reagent alkoholowy propanol-1, otrzymuje się 5,66 g oleju barwy cytrynowożółtej, zawierającego 92,8% 2', 6'-dwuetylo-N-(n-propoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (wydajność 87,9%) i 1,2% produktu ubocznego — odpowiedniej drugorzędowej aminy.

Przykład V. Sposobem opisanym w przykładach II—IV, stosując jako reagent alkoholowy izobutanol, otrzymuje się 6,20 g oleju o zawartości 96,4% 2', 6'-dwuetylo-N-(izobutoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (wydajność 97%) i 3% produktu ubocznego odpowiedniej drugorzędowej aminy.

Przykład VI. Sposobem opisanym w przykładach II—V, stosując jako reagent alkoholowy 2-chloroetanol, otrzymuje się 6,96 g oleju barwy jasnobursztynowej, o zawartości 86,0% 2', 6'-dwuetylo-N-(chloroetoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (wydajność 94,0%).

Przykład VII. Sposobem opisanym w przykładach II—VI, stosując jako reagent alkoholowy n-butanol, otrzymuje się 6,18 g oleju barwy jasno-cytrynowożółtej, o zawartości 98,8% 2', 6'-dwuetylo-N-(n-butoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (butachloru), co odpowiada wydajności 99%. Zawartość produktu ubocznego — odpowiedniej drugorzędowej aminy wynosi 1%.

W powyższych przykładach chemiczną strukturę produktów potwierdza analiza widm magnetycznego rezonansu jądrowego.

W dalszym omówieniu korzyści, jakie daje niniejszy wynalazek, w przykładach VIII—XII przedstawiono dane porównawcze.

Przykład VIII. Wytwarzanie 2', 6'-dwuetylo-N-(metoksymetylo)-2-chloroacetanilidu (alachloru) według przykładu V z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 547 620 i 3 442 945.

100 g 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu o czystości 96,0% (0,350 mola), rozpuszczonego w około 70 g benzenu, dodaje się do 65,8 g (2,054 mola) metanolu. Dodawaniu towarzyszy reakcja egzotermiczna. Mieszaninę reakcyjną doprowadza się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (63°C) i w ciągu 1,5 godziny wkrapla nadmiar

(około 63,3 g) trójetyloaminy. W trakcie wkraplania temperatura wzrasta do około 70°C i jest utrzymywana na tym poziomie w ciągu około 10 minut po zakończeniu dodawania trójetyloaminy. Po oziębieniu do 30°C mieszaninę reakcyjną prze-mywa się dwiema 170 ml porcjami wody.

Produkt w postaci ciężkiej, oleistej warstwy, pozbawia się rozpuszczalnika i odwadnia przez destylację próżniową pod ciśnieniem 133,3 Pa, do temperatury końcowej około 70°C. Pozostały olej barwy bursztynowej waży 96,15 g i zawiera 90,4% produktu i 4,9% ubocznego 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu (oznaczenie chromatografią gazową). Produkt nie zawiera nie przereagowanego materiału wyjściowego. Wydajność produktu wynosi 92,0%.

Przykład IX. Wytwarzanie alachloru według przykładu V z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 547 620 i 3 442 945 bez użycia czynnika wiążącego kwas.

100 g 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu o czystości 96,0% (0,350 mola), rozpuszczonego w około 70 g benzenu, dodaje się do 66,0 g metanolu (2,059 mola). Dodawaniu towarzyszy reakcja egzotermiczna. Mieszaninę utrzymuje się w ciągu godziny w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną (63°C). Nie dodaje się czynnika wiążącego kwas. Z kolei destylację próżniową pod ciśnieniem 133,3 Pa, do końcowej temperatury 70°C, usuwa się nadmiar metanolu i rozpuszczalnik. Otrzymuje się około 96,84 g oleju barwy jasno-cytrynowożółtej, zawierającego (analiza chromatografią gazową) 83,7% produktu, 7,5% produktu ubocznego — 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu i 5,5% nieprzereagowanego materiału wyjściowego. Wydajność produktu wynosi 85,8%.

Jak widać, pominięcie czynnika wiążącego kwas powoduje zmniejszenie wydajności o 6,2%. Równowaga reakcji nie jest w pełni przesunięta w prawo. W wyniku powyższego, ubocznie powstający HCl zmniejsza stopień konwersji i w produkcie znajduje się zanieczyszczający go materiał wyjściowy.

Przykład X. Wytwarzanie alachloru według przykładu V z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 547 620 i 3 442 945, bez użycia czynnika wiążącego kwas i w optymalnych warunkach temperatury

100 g 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu o czystości 96,0% (0,350 mola), rozpuszczonego w około 70 g benzenu, dodaje się do 66,0 g metanolu (2,059 mola). Wywiązuje się egzotermiczna reakcja, która podnosi temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 45°C. Tę temperaturę utrzymuje się w ciągu godziny. Nie dodaje się czynnika wiążącego kwas. Nadmiar metanolu i rozpuszczalnik odpędza się destylacją próżniową pod ciśnieniem 133,3 Pa do końcowej temperatury około 80°C. Uzyskuje się około 96,20 g oleju zawierającego (analiza chromatografią gazową) 85,8% produktu, 6,2% produktu ubocznego — 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu i około 4,6% nieprzereagowanego materiału wyjściowego. Wydajność produktu wynosi 87,4%.

Optymalizacja warunków reakcji w nieobecności czynnika wiążącego kwas zwiększa jakość produktu (2,7%) i wydajność (1,6%) lecz nie rozwiązuje problemu podstawowego, tj. niepełnej reakcji.

Przykład XI. Wytwarzanie alachloru sposobem według wynalazku, z zastosowaniem reaktora jednostopniowego. Materiał wyjściowy jest taki sam, jak stosowany w przykładach VIII—X.

10g 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu o czystości 96,0% (0,035 mola) dodaje się do około 6,0 g (0,1873 mola) metanolu. Wywiązuje się egzotermiczna reakcja, podnosząca temperaturę mieszaniny reakcyjnej do około 45°C, na którym to poziomie utrzymuje się ją w ciągu 30 minut. Nadmiar metanolu szybko odpędza się na próżniowej wyparce obrotowej, do końcowej temperatury 70°C przy ciśnieniu 133,3 Pa. Uzyskuje się około 9,80 g oleju barwy jasnocytrynowożółtej, o zawartości 91,0% produktu, 1,7% produktu ubocznego — 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu i 2,4% nieprzereagowanego materiału wyjściowego (analiza chromatografią gazową). Wydajność produktu wynosi 94,4%.

Tak więc stosując jeden stopień reakcji, znacznie polepsza się jakość i wydajność pożądanego produktu w stosunku do dotychczasowego stanu techniki, pomimo tego, że reakcja nie zachodzi do końca (2,4% materiału wyjściowego w produkcie). Porównanie z przykładami VIII, IX i X wykazuje oczywistą poprawę, choć nie zastosowano czynnika wiążącego kwas.

Przykład XII. Wytwarzanie alachloru w nieobecności dodanego czynnika wiążącego kwas, według korzystnego sposobu według wynalazku, z zastosowaniem wielostopniowego reaktora.

Pa. Dodaje się drugą porcję 6,0 g (0,1873 mola) metanolu, podgrzewa mieszaninę reakcyjną do 65°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 0,5 godziny.

5 Nadmiar metanolu odpędza się jak poprzednio, uzyskując około 9,80 g oleju barwy jasnocytrynowożółtej, o zawartości 95,8% produktu, 1,4% 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu i nie zawierającego nieprzereagowanego materiału wyjściowego. Wydajność produktu wynosi 99,4%.

10 Porównanie wyników procesów opisanych w przykładach VIII—XII jest przedstawione w tabeli. W tabeli tej „materiałem wyjściowym” jest nie przereagowany 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilid, a „produkt uboczny” odnosi się do 2', 6'-dwuetylo-2-chloroacetanilidu, głównego ubocznego acetanilidu w procesach w każdym z tych przykładów.

15 Należy rozumieć, że oprócz małych ilości acetanilidu i innych produktów ubocznych powstaje w znacznych ilościach chlorowcówodór i w przypadku przykładu VIII, uboczny produkt zobojętnienia chlorowodoru trójetyloaminy. Procentową wydajność produktu obliczono w odniesieniu do wyjściowego 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu.

20 Analiza danych przedstawionych w tabeli wykazuje jako wybitne cechy sposobu według wynalazku, tj. przykładów XI i XII, odróżniające od sposobu według dotychczasowego stanu techniki, przedstawionego w przykładach VIII—X, (1) znacznie zwiększoną wydajność alachloru, (2) polepszenie czystości alachloru, (3) znacznie zmniejszoną wydajność produktu ubocznego, (4) zwiększoną konwersję materiału wyjściowego przy pro-

Tabela
Skład produktu (%)

Przykład nr	Typ procesu	Wydajność alachloru (%)	Alachlor	Produkt uboczny	Materiał wyjściowy
VIII	przykład V, patenty USA nr 3 442 945 i 3 547 620 dodana zasada	92,0	90,5	4,9	0
IX	jak wyżej, bez zasady	85,8	83,7	7,5	5,5
X	jak w przykładzie IX, w optymalizowanych warunkach	87,4	85,8	6,2	4,6
XI	według wynalazku, jednoetapowy	94,4	91,0	1,7	2,4
XII	jak wyżej, wieloetapowy	99,4	95,8	1,4	0

10g 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu o czystości 96,0% (0,0350 mola) rozpuszcza się w 6,0 g (0,1873 mola) metanolu. Wywiązuje się egzotermiczna reakcja, podnosząca temperaturę do 45°C, na którym to poziomie utrzymuje się ją w ciągu 0,5 godziny. Nadmiar metanolu szybko odpędza się na obrotowej wyparce próżniowej do końcowej temperatury 45°C pod ciśnieniem 133,3

60 wadzeniu reakcji bez dodanej zasady oraz (5) nieobecność stałego produktu zobojętniania, który jest obecny w znacznej ilości w procesie z przykładu VIII, z dodawaniem zasady, reprezentującym najlepszą ze znanych dotychczas technologii wytwarzania alachloru. Te korzyści techniczne stanowią uzupełnienie wyżej wspomnianych korzyści ekonomicznych i ekologicznych.

Przykład XIII. Wytwarzanie 2'-metylo-6'-t-butylo-N-metoksymetylo-2-bromoacetanilidu.

Do 15,08 g (0,040 mola) 2'-metylo-6'-t-butylo-N-bromometylo-1-bromoacetanilidu dodano 25,0 g bezwodnego metanolu. Mieszaninę podgrzano do 45°C i pozostawiono w spoczynku w ciągu 30 minut. W wyparce obrotowej odpędzono nadmiar alkoholu i HCl, w 45°C/1333 Pa. Oleistą pozostałość w podobny sposób jeszcze dwukrotnie potraktowano 25,0 g porcjami bezwodnego metanolu. Po końcowym odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymano 13,0 g klarownego, bursztynowej barwy oleju (n_D^{25} 1,5470) o zawartości 2'-metylo-6'-t-butylo-N-metoksymetylo-2-bromoacetanilidu 97,0%, z chromatografii gazowej. Wydajność 96,0%. Widmo NMR odpowiada strukturze i jest identyczne jak dla produktu uzyskanego przy użyciu trójetyloaminy jako środka wiążącego HBr.

Przykład XIV. Wytwarzanie 2', 6'-dwumetylo-N-izopropoksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Około 12,3 g (0,050 mola) 2', 6'-dwumetylo-N-chlorometylo-1-chloroacetanilidu rozpuszczono w 30,0 g bezwodnego izopropanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 30 minut w 45–50°C, po czym w wyparce obrotowej w 60°C/1333 Pa odpędzono nadmiar alkoholu. Pozostałość po raz drugi ogrzewano w ciągu 30 minut w 45°C z 30,0 g świeżego izopropanolu. Po odpędzeniu nadmiaru alkoholu otrzymano 13,27 g klarownego, jasnocytrynowej barwy oleju (n_D 1,5245) o zawartości związku tytułowego 93,9%, z chromatografii gazowej. Wydajność 92,5%. Widmo NMR odpowiada strukturze i jest identyczne z widmem produktu otrzymanego innymi sposobami.

Przykład XV. Wytwarzanie 2', 6'-dwuetylo-N-(2-metoksyetoksy)-metylo-2-chloroacetanilidu.

Do 13,71 g (0,050 mola) 2', 6'-dwuetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu dodano 38,0 g rozpuszczalnika metylocellosolve i pozostawiono w ciągu 30 minut w spoczynku, w temperaturze pokojowej. W wyparce obrotowej w 65°C/66,7 Pa odpędzono nadmiar alkoholu. Do pozostałego oleju dodano 38,0 g świeżego methyl cellosolve i w ciągu 30 minut utrzymywano w 45°C. Odpędzono nadmiar alkoholu, jak poprzednio, otrzymując 15,46 g oleju barwy jasnocytrynowej. Wydajność 98,5%, olej rozpuszczono w n-heksanie i przekrystalizowano, otrzymując białej barwy, krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 31,5–32,5°C.

Przykład XVI. Wytwarzanie 2'-etylo-6'-metylo-N-etoksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Do 10,4 g (0,04 mola) 2'-etylo-6'-metylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu dodano 30,0 g etanolu i w ciągu 15–20 minut ogrzewano w 45°C. Nadmiar alkoholu odpędzono w wyparce obrotowej, pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej zadano 30,0 g świeżego etanolu i po 15 minutach w 45°C odpędzono nadmiar alkoholu. Po trzech takich operacjach otrzymano 10,73 g oleju o zawartości związku tytułowego 96,4%, z chromatografii gazowej. Wydajność 96,0%. Współczynnik załamania światła n_D^{25} 1,5236. Widmo NMR odpowiada strukturze i jest takie same jak w przypadku produktu uzyskanego z użyciem czynnika wiążącego kwas.

Przykład XVII. Wytwarzanie 2', 6'-dwuetylo-N-2-chloroetoksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Do 5,5 g (0,020 mola) 2', 6'-dwuetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu dodano 25 ml 2-chloroetanolu i w ciągu 30 minut ogrzewano mieszaninę w 45°C. W wyparce obrotowej, w 80°C/133,3 Pa, odpędzono nadmiar alkoholu. Dodano drugą 25 ml porcję świeżego 2-chloroetanolu, ogrzewano w ciągu 30 minut w 65°C i pod zmniejszonym ciśnieniem odpędzono nadmiar alkoholu, jak poprzednio. W pozostałości otrzymano 6,96 g klarownego, jasnobursztynowej barwy oleju o 86% zawartości 2', 6'-dwuetylo-N-2-chloroetoksymetylo-2-chloroacetanilidu. Wydajność 94,0%. Widmo NMR odpowiada strukturze.

Przykład XVIII. Wytwarzanie 2', 6'-dwuetylo-N-metoksymetylo-2, 2-dwuchloroacetanilidu.

Do 15,43 g (0,050 mola) 2', 6'-dwuetylo-N-chlorometylo-2, 2-dwuchloroacetanilidu dodano 32,0 g bezwodnego metanolu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w ciągu 30 minut w 45°C, po czym w wyparce obrotowej, pod zmniejszonym ciśnieniem, odpędzono alkohol-HCl. Oleistą pozostałość jeszcze dwukrotnie potraktowano w ten sposób i po odpędzeniu nadmiaru alkoholu otrzymano 15,15 g klarownego, jasnocytrynowej barwy oleju (n_D^{25} 1,5330) o zawartości związku tytułowego 98,3%, z chromatografii gazowej. Wydajność 97,9%. Widmo NMR odpowiada strukturze i jest takie same jak dla produktu otrzymanego przy użyciu zasady jako czynnika wiążącego HCl.

Przykład XIX. Wytwarzanie 2'-metylo-6'-t-butylo-N-alliloksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Do 14,5 g (0,05 mola) 2'-metylo-6'-t-butylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu dodano 29,0 g alkoholu allilowego i w ciągu 15 minut ogrzewano w 45°C. W wyparce obrotowej, pod zmniejszonym ciśnieniem, odpędzono nadmiar alkoholu, który zastąpiono 29,0 g świeżego alkoholu allilowego. Mieszaninę ponownie utrzymywano w ciągu 15 minut w 45°C. Po odpędzeniu nadmiaru alkoholu, po raz trzeci powtórzono powyższą sekwencję. Po trzecim odpędzeniu alkoholu otrzymano 14,45 g (wydajność 93,4%) jasnobursztynowej barwy oleju, n_D^{25} 1,5338. Widmo NMR odpowiada strukturze.

Przykład XX. Wytwarzanie 2'-etylo-6'-metylo-N-czterowodorofurfuryloksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Około 10,4 g (0,040 mola) 2'-etylo-6'-metylo-N-czterowodorofurfuryloksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Około 10,4 g (0,040 mola) 2'-etylo-6'-metylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu rozpuszczono w 40,8 g alkoholu czterowodorofurfurylowego i pozostawiono w ciągu nocy w temperaturze pokojowej. Nadmiar alkoholu odpędzono w wyparce obrotowej, w 65–70°C/53,3 Pa. Do pozostałości dodano drugą porcję 40 g świeżego alkoholu i w ciągu 30 minut ogrzewano w 45°C. Jak poprzednio, odpędzono nadmiar alkoholu. W pozostałości otrzymano 13,0 g (wydajność 99,7%) jasnożółtej barwy oleju, n_D^{25} 1,5327. Widmo NMR odpowiada strukturze.

Przykład XXI. Wytwarzanie 1-chloro-N-/2, 6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-metoksymetyloacetamidu.

Okolo 5,90 g (23,5 milimola) 1-chloro-N-/2, 6-dwumetylo-1-cykloheksen-1-ylo/-N-chlorometyloacetamidu rozpuszczono w 28,3 g bezwodnego metanolu i w ciągu 30 minut pozostawiono w temperaturze pokojowej. Pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyparce obrotowej, odpędzono nadmiar metanolu. Powyższą sekwencję powtórzono jeszcze dwukrotnie i po ostatecznym usunięciu metanolu otrzymano 5,50 g (94,9%) jasnocytrynowej barwy oleju (n_D^{20} 1,5050). Widmo NMR odpowiada strukturze.

Przykład XXII. Wytwarzanie 2', 4', 6'-trójetylo-N-metoksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Do 22,4 g (0,074 mola) 2-chloro-2', 4', 6'-trójetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu w 30 ml chlorobenzenu dodano 25 ml (20 g) bezwodnego metanolu i pozostawiono w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej. Pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyparce obrotowej, odpędzono nadmiar metanolu i pewną ilość chlorobenzenu, a do pozostałego oleju dodano drugą 20 g porcję świeżego metanolu. Mieszaninę ponownie utrzymywano w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej, po czym w wyparce obrotowej odpędzono metanol.

Powyższą sekwencję powtórzono jeszcze trzeci raz. Po trzecim odpędzeniu metanolu otrzymano 21,0 g cytrynowej barwy oleju (n_D^{20} 1,5243) o zawartości 2', 4', 6'-trójetylo-N-metoksymetylo-2-chloroacetanilidu 97,7%, 2', 4', 6'-trójetylo-2-chloroacetanilidu (produkt uboczny) 1,0% i 2', 4', 6'-trójetylo-2, 2-dwuchloroacetanilidu (produkt uboczny) 0,7%. Widmo NMR odpowiada strukturze. Wydajność 93,1%.

Przykład XXIII. Wytwarzanie 2', 6'-dwumetylo-N-cykloheksyloksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Do 12,3 g (0,050 mola) 2', 6'-dwumetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu dodano 50,0 g bezwodnego cykloheksanolu i pozostawiono roztwór w ciągu nocy w temperaturze pokojowej. W wyparce obrotowej, w 65°C/1333 Pa, odpędzono nadmiar alkoholu. Do pozostałości dodano świeżego cykloheksanolu (50,0 g) i utrzymywano roztwór w ciągu 30 minut w 45°C. W 65°C/66,7 Pa odpędzono nadmiar alkoholu, otrzymując 15,45 g (wydajność 99,7%) jasnocytrynowej barwy oleju. Po krystalizacji oleju z zimnego heksanu otrzymano w pełni krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 46–7°C. Widmo NMR odpowiada strukturze.

Przykład XXIV. Wytwarzanie 2'-metylo-6'-t-butylu-N-cyklopropylometoksymetylo-2-chloroacetanilidu.

Okolo 4,77 g 2'-metylo-6'-t-butylu-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu (0,016 mola) rozpuszczono w 9,60 g (0,132 mola) cyklopropylokarbinolu. Roztwór pozostawiono w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, po czym w wyparce obrotowej, w 55°C/1333 Pa, odpędzono nadmiar alkoholu. Do pozostałego oleju dodano okolo 9,6 g świeżego cyklopropylokarbinolu i roztwór ogrzewano w ciągu 20 minut w 45°C. Nadmiar alkoholu ponownie odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem, jak poprzed-

nio, otrzymując jasnobursztynowej barwy, klarowny olej, n_D^{20} 1,5280, waga 5,28 g (98,9%).

Przykład XXV. Wytwarzanie 2', 6'-dwumetylo-N-(2-metoksy-1-metyloetoksymetylo)-2-chloroacetanilidu.

Okolo 12,3 g (0,050 mola) 2', 6'-dwumetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilidu rozpuszczono w 20 ml dwuchlorku etylenu i dodano do 22,5 g (0,25 mola) 2-metoksy-1-metyloetanolu. Roztwór utrzymywano w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyparce obrotowej, odpędzono nadmiar alkoholu. Pozostały olej zadano dalszą porcją 22,5 g świeżego alkoholu i w ciągu 30 minut utrzymywano w 60°C. Nadmiar alkoholu odpędzono jak poprzednio, w 65°C/1333 Pa. Otrzymano 14,86 g (wydajność 99,1%). Współczynnik załamania światła oleju, n_D^{20} 1,5263. Widmo NMR odpowiada strukturze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania i odzyskiwania N, N-dwupodstawionych chlorowcoacyloamidów o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenyloowy, alkinyloowy, alkoksylowy, polialkoksylowy, alkoksyalilowy lub polialkoksyalilowy, zawierające 1–18 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy, cykloalkiloalkilowy lub cykloalkenylowy, zawierające w pierścieniu 5–7 atomów węgla, rodnik arylowy, aralkilowy lub alkarylowy, zawierające 6–18 atomów węgla albo wyżej wymienione rodniki podstawione podstawnikami nie reagującymi z wodorem, zwłaszcza rodnikiem alkilowym, atomem chlorowca, grupą wodorotlenową, alkoksylową, nitrową, cyjanową, chlorowcoalkilową, alkoksyalilową, alkilotio, trójfluorometylową lub dwa podstawniki łączą się tworząc łańcuch alkilenowy; R⁴ i R⁵ oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluoru, rodnik alkilowy, chlorowcoalkilowy, alkoksylowy lub alkoksyalilowy, zawierające 1–6 atomów węgla, R⁶ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy, alkinylowy, alkoksyalilowy lub karbonyloalkilowy, zawierające 1–10 atomów węgla, rodnik cykloalkilowy, niższy alkilocykloalkilowy lub cykloalkenylowy, zawierające w pierścieniu 3–7 atomów węgla, rodnik arylowy lub aralkilowy zawierające 6–12 atomów węgla, grupę -N(R⁸)₂, gdzie R⁸ oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, alkenylowy lub alkinylowy zawierające 1–6 atomów węgla albo R⁶ oznacza powyższe rodniki podstawione rodnikiem alkilowym, grupą alkilotio, atomem chlorowca, grupą wodorotlenową, alkoksylową, nitrową lub cyjanową; R⁷ oznacza rodnik mono- lub dwuchlorowcoalkilowy o 1–5 atomach węgla; Y i Y¹ oznaczają atomy tlenu lub siarki; b oznacza liczbę całkowitą 1–4, przy czym jeśli R oznacza rodnik fenylowy podstawiony w pozycjach 2 i 6 rodnikami etylowymi, Y i Y¹ oznaczają atomy tlenu, R⁴ i R⁵ oznaczają atomy wodoru, R⁷ oznacza rodnik chlorometylowy, b jest równe 1, to R⁶ nie może oznaczać rodnika metylowego, znamienny tym, że związek o wzorze 2, w którym R, R⁴, R⁵, R⁷, Y i b mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlo-

rowca, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze 3, w którym R⁶ i Y¹ mają wyżej podane znaczenie, a następnie strumień wylotowy mieszaniny reakcyjnej kieruje się do strefy rozdziału, z której natychmiast usuwa się produkt uboczny stanowiący kompleks HX ze związkiem o wzorze 3 oraz odprowadza strumień produktu, zawierający głównie związek o wzorze 1, przy czym powyższą reakcję i rozdział przeprowadza się co najmniej raz.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję i rozdział powtarza się wielokrotnie, aż do całkowitej konwersji związku o wzorze 2 w związek o wzorze 1.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w pierwszej strefie poddaje się reakcji związek o wzorze 2 ze związkiem o wzorze 3, strumień wylotowy mieszaniny reakcyjnej kieruje się do pierwszej strefy rozdziału, z której natychmiast usuwa się większość produktu ubocznego HX w postaci kompleksu ze związkiem o wzorze 3 oraz odprowadza strumień produktu, zawierający głównie związek o wzorze 1 oraz nieprzereagowany związek o wzorze 2, strumień produktu z pierwszej strefy rozdziału kieruje się do drugiej strefy reakcji, do której wprowadza się również dodatkową ilość związku o wzorze 3, dla przereagowania z nieprzereagowanym związkiem o wzorze 2, strumień wylotowy mieszaniny reakcyjnej z drugiej strefy reakcji kieruje się do drugiej strefy rozdziału, z której natychmiast usuwa się zasadniczo całość pozostałego produktu ubocznego HX w postaci kompleksu ze związkiem o wzorze 3 raz odprowadza strumień produktu, złożony głównie ze związku o wzorze 1 i śladów zanieczyszczeń.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję związku o wzorze 2 ze związkiem o wzorze 3 w pierwszej strefie reakcji prowadzi się w temperaturze w zakresie od około -25 do 125°C.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że reakcję związku o wzorze 2 ze związkiem o wzorze 3 w drugiej strefie reakcji prowadzi się w temperaturze w zakresie od około -25 do 175°C.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że pierwszy i drugi etap rozdziału przeprowadza się w temperaturze i pod ciśnieniem odpowiednim do wydzielenia kompleksu związku o wzorze 3 z chłorowcowodorem ze strumieni wylotowych z pierwszej i drugiej strefy reakcji.

7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że związek o wzorze 3 stosuje się w ilości odpowiadającej molowemu stosunkowi tego związku do związku o wzorze 2 powyżej 1:1.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że wartość stosunku molowego mieści się w zakresie 2—100:1.

9. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że kompleks HX ze związkiem o wzorze 3 z drugiego etapu rozdziału wprowadza się do układu odzysku z którego uwolniony związek o wzorze 3 odprowadza się, oczyszcza i zwraca do pierwszej i/lub drugiej strefy reakcji.

10. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że temperaturę w pierwszej i drugiej strefie rozdziału utrzymuje się w zakresie od około 50 do 175°C,

a ciśnienie absolutne w zakresie około 133,3 — 39990 Pa.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilid z butanolem a ze strefy rozdziału natychmiast odprowadza się kompleksową mieszaninę HCl z butanolem oraz strumień produktu, zawierający głównie 2', 6'-dwuetylo-N-(n-butoksymetylo)-2-chloroacetanilid (butachlor).

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się 2'-etylo-6'-metylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilid z etanolem a ze strefy rozdziału natychmiast odprowadza się kompleksową mieszaninę HCl z butanolem oraz strumień produktu, zawierający głównie 2'-etylo-6'-metylo-N-etoksymetylo-2-chloroacetanilid (acetochlor).

13. Sposób wytwarzania 2', 6'-dwuetylo-N-(metoksymetylo)-2-chloroacetanilidu, **znamienny tym**, że 2', 6'-dwuetylo-N-chlorometylo-2-chloroacetanilid poddaje się reakcji z metanolem, użytym w stosunku molowym około 2—100:1 w temperaturze 25—65°C, w ciągu około 15—30 minut, a następnie strumień odpływowy mieszaniny reakcyjnej kieruje się do strefy rozdziału, z której natychmiast odprowadza się kompleksową mieszaninę HCl z metanolem oraz strumień produktu, zawierający głównie żądany produkt, przy czym powyższą reakcję i rozdział przeprowadza się co najmniej raz.

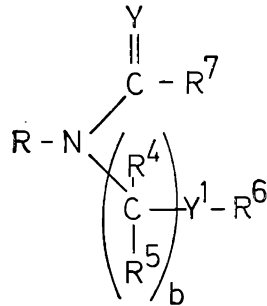
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że reakcję i rozdział powtarza się wielokrotnie, aż do zasadniczo pełnej konwersji 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidu.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że w pierwszej strefie reakcji, utrzymywanej w temperaturze około 25—65°C, działa się metanolem na 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilid przy stosunku obu składników 2—10 moli/mol w ciągu od około 15 do 30 minut, strumień wylotowy mieszaniny reakcyjnej z pierwszej strefy kieruje się do strefy destylacji rzutowej, utrzymywanej w temperaturze 50—100°C pod ciśnieniem absolutnym 3999—39990 Pa, z której odprowadza się kompleksową mieszaninę metanolu i większości ubocznego HCl oraz strumień produktu, zawierającego głównie produkt i nieprzereagowany 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilid, strumień produktu z pierwszej strefy rozdziału kieruje się do drugiej strefy reakcji, utrzymywanej w temperaturze około 25—65°C, do której wprowadza się również dodatkową ilość metanolu, dla przereagowania z nieprzereagowanym 2', 6'-dwuetylo-N-(chlorometylo)-2-chloroacetanilidem, w ilości odpowiadającej stosowanej w pierwszej strefie reakcji, w ciągu około 15 do 30 minut, strumień wylotowy mieszaniny reakcyjnej z drugiej strony reakcji kieruje się do drugiej strefy destylacji rzutowej, utrzymywanej w temperaturze 50—100°C, pod ciśnieniem absolutnym 3999—39990 Pa, z której odprowadza się kompleksową mieszaninę metanolu z zasadniczo całością pozostałego ubocznego HCl oraz strumień produktu, zawierający ślady zanieczyszczeń.

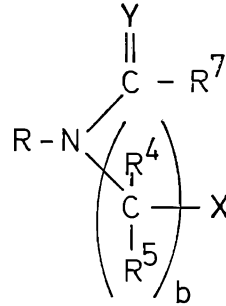
16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że kompleksy metanolu z HCl z pierwszej i drugiej

strefy rozdziału łączy się i wprowadza do układu odzysku metanolu, w którym oddziela się HCl, a odzyskany metanol oczyszcza i zwraca do pierwszej i/lub, drugiej strefy reakcji.

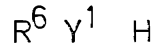
17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że czas rezydencji mieszaniny reakcyjnej w pierwszej i drugiej strefie destylacji rzutowej wynosi poniżej 0,5 minuty.



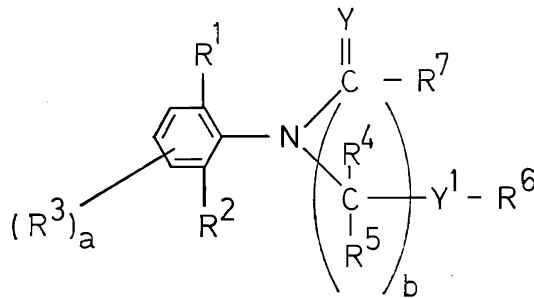
WZÓR 1



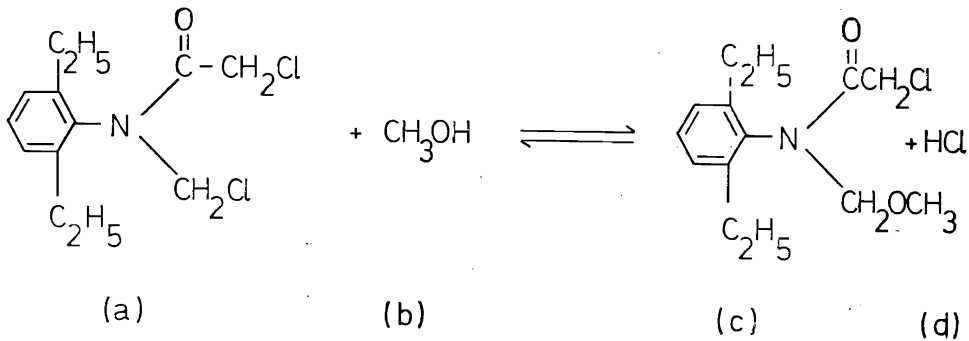
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



SCHEMAT 1