



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К ПАТЕНТУ

(21) 2903397/23-04

(22) 03.04.80

(31) 1-225

(32) 24.04.79

(33) HU

(46) 15.07.86. Бюл. № 26

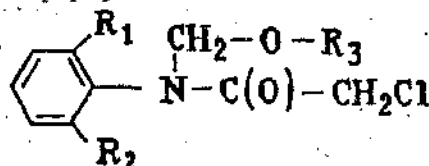
(71) Нитрокемиа Ипартелепек, Нехе-  
зведьипари Кутато Интезет и МТА Ме-  
зёгаздааги Кутато Интезет (HU)

(72) Янош Домьян, Дьёрдь Хусак, Зо-  
тан Колонич, Ласло Лендваи, Енё Пели-  
ва, Эндре Шюмеги, Элемер Тёмёрди,  
Бела Дьёрфи, Ласло Й. Сабо, Андраш Ха-  
аш, Миклош Ковач, Ласло Кульчар,  
Миклош Надаши, Балинт Надь, Анд-  
раш Вашш и Эрвин Вертеши (HU)

(53) 547.495.1.07 (088,8)

(56) Патент США № 3547620, кл. 71-118,  
опублик. 1970.

(54) (57) Способ получения 2',6'-диалкил-  
-N-(алкоксиметил)-2-хлорацетанилидов  
общей формулы:

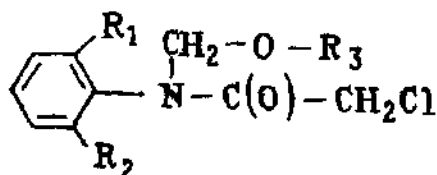


где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  -  $C_1$ - $C_8$ -алкил прямо-  
линейный или разветвленный, с исполь-  
зованием ацилирования аминосоедине-  
ния хлорацетилхлоридом в среде раст-  
ворителя с последующей обработкой из-  
бытком спирта при 20-40°C и выделени-  
ем целевого продукта, отличаю-  
щийся тем, что, с целью увеличе-  
ния выхода целевого продукта, кси-  
лальный раствор 2,6-диалкиланилина  
подвергают взаимодействию с водным  
раствором формальдегида при 70-80°C,  
причем реагенты подают противотоком,  
полученный при этом раствор 2',6'-  
диалкил-N-(оксиметил)-анилина отделя-  
ют при 70-80°C и дегидратируют в усло-  
виях азеотропной отгонки с повышени-  
ем температуры от 90 до 130°C до 2,6-  
диалкил-N-метилениланилина, который  
ацилируют, а в реакционную массу пе-  
ред выделением целевого продукта до-  
бавляют воду.

(19) **SU** (11) **1245258** **A3**

РПФ

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 2',6'-диалкил-N-(алкоксиметил)-2-хлорацетанилидов общей формулы



где  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  - алкил  $C_1$ - $C_4$  - прямой или разветвленный.

Эти соединения являются эффективными веществами с отличными фитотоксическими, особенно гербицидными свойствами.

Известен способ получения 2',6'-диалкил-N-(алкоксиметил)-2-хлорацетанилидов общей формулы ацилированием алкилметиланилина хлорацетилхлоридом в среде растворителя, например, н-гептана, бензина, при комнатной температуре или температуре кипения реакционной массы. Полученный промежуточный продукт, как правило отделяют кристаллизацией при охлаждении, а затем обрабатывают спиртом при 20-40°C в присутствии акцептора кислоты - гидроокиси щелочных металлов, третичных аминов и т.д.

Недостаток известного способа - недостаточно высокий выход целевых продуктов (83%).

Целью изобретения является увеличение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается согласно способу получения 2',6'-диалкил-N-(алкоксиметил)-2-хлорацетанилидов общей формулы, состоящим во взаимодействии ксилольного раствора 2,6-диалкиланилина с водным раствором формальдегида при 70-80°C причем реагенты, подают противотоком с последующей обработкой избытком спирта при 20-40°C, полученный при этом раствор 2',6'-диалкил-N-(алкоксиметил)-анилина отделяют при 70-80°C и дегидратируют в условиях азеотропной отгонки с повышением температуры 90 - 130°C до 2',6'-диалкил-N-метиленанилина, который ацилируют, а в реакционную массу перед выделением целевого продукта добавляют воду.

Отличительными признаками способа является то, что ксилольный раствор 2',6'-диалкиланилина подвергают взаимодействию с водным раствором формальдегида при 70-80°C, причем

реагенты подают противотоком, полученный при этом раствор 2,6-диалкил-N-(алкоксиметил)-анилина отделяют при 70-80°C и дегидратируют в условиях азеотропной отгонки с повышением температуры 90-130°C до 2',6'-диалкил-N-метиленанилина, который ацилируют, а в реакционную массу перед выделением целевого продукта добавляют воду.

**Пример 1.** 2'-Метил-6'-этил-N-(этоксиметил)-2-хлорацетанилид. В установку, снабженную мешалкой с хорошей степенью эффективности и термометром, загружают 135 кг (1 кмоль) 2-метил-6-этиланилина. К нему добавляют 200 кг ксилола и полученный раствор при 70-80°C противотоком вводят в контакт с 60 кг (2 кмоль) формальдегида, содержащимся в 40%-ном водном растворе формальдегида. При этой температуре водный раствор формальдегида отделяют от органической фазы, содержащей промежуточный продукт 2'-метил-6'-этил-N-(алкоксиметил)-анилина. Отделенная водная фаза содержит приблизительно 30 кг (1 кмоль) формальдегида. Его возвращают в способ.

Органическую фазу, которая содержит 165 кг (1 кмоль) (100% от теории) 2'-метил-6-этил-N-(алкоксиметил)-анилина, для удаления последних следов воды и дегидратации 2-метил-6-этил-N-(алкоксиметил)-анилина при температуре выше 90°C с помощью азеотропной дистилляции обезвоживают и дегидратируют. Полученный ксилольный раствор 2-метил-6-этил-N-метиленанилина при 20-40°C при постоянном перемешивании добавляют к смеси, состоящей из 20 кг (1,07 кмоль) хлорацетилхлорида и 200 кг ксилола. Смесь перемешивают приблизительно 15 мин при 20-40°C и затем смешивают с 250 кг (5,4 кмоль) безводного этилового спирта. Реакционную смесь перемешивают в течение 5-8 ч, при этом протекает алкоголиз. По окончании реакции к реакционной смеси добавляют 600 кг воды и фазы отделяют друг от друга. Верхнюю органическую фазу промывают приблизительно 1000 кг воды до нейтральной реакции и отделяют от водной фазы органический раствор, содержащий 250 кг (92,8% от теории, считая на использованный 2-метил-6-этиланилин) 2'-метил-6'-этил-(этоксиметил)-2-хлорацетанилида.

Из маленькой пробы удаляют раст-  
воритель и продукт исследуют хрома-  
тографически. Он содержит 96 вес.%  
2'-метил-6'-этил-(этоксиметил)-2-  
хлорацетанилида (соответственно  
89,1% от теории, считая на исполь-  
зованный 2-метил-6-этиланилин),  
2 вес.% 2'-метил-6'-этил-2-хлораце-  
танилида и 2 вес.% конденсифициро-  
ванного продукта.

Повторение этого взаимодействия  
с бензолом, вместо ксилола в качест-  
ве растворителя, не изменяет резуль-  
тата.

Пример 2. 2',6'-Диметил-N-(  
метоксиметил)-2-хлорацетанилид. Пос-  
тупают аналогично примеру 1, однако  
исходят от 121 кг (1 кмоль) 2,6-ди-  
метиланилина и алкоголиз осуществляют  
со 170 кг (4,3 кмоль) метанола. По-  
лучают 220 кг (91,1% от теории, счи-  
тая на использованный 2,6-диметилани-  
лин продукта 2',6'-диметил-N-(меток-  
симетил)-2-хлорацетанилида. Газохро-  
матографический анализ показывает  
степень чистоты 95 вес.% (соответ-  
ственно 86,6% от теории, считая на  
использованный 2,6-диметиланилин).  
Кроме 2',6'-диметил-N-(метоксиметил)-  
2-хлорацетанилида, продукт содержит  
еще 2,6 вес.% 2',6'-диметил-2-хлор-  
ацетанилида и 2,4 вес.% иных приме-  
сей.

Пример 3. 2',6'-Диэтил-N-(  
метоксиметил)-2-хлорацетанилид.  
Процесс осуществляют так же, как в  
примере 1, с тем лишь различием, что  
в качестве исходного вещества приме-  
няют 149 кг (1 кмоль) 2,6-диэтилани-  
лина и проводят алкоголиз со 170 кг  
(5,3 кмоль) метанола. Получают  
250 кг (92,8% теории), считая на  
использованный 2,6-диэтиланилин про-  
дукта 2',6'-диэтил-N-(метоксиметил)-  
2-хлорацетанилида, хроматографически  
определенная чистота которого состав-  
ляет 96,2 вес.% (соответственно  
89,3% от теории, считая на использо-  
ванный 2,6-диэтиланилин).

Пример 4. 2',6'-Диэтил-N-(  
н-бутоксиметил)-2-хлорацетанилид.  
поступают аналогично примеру 1, но  
в качестве исходного вещества приме-  
няют 149 кг (1 кмоль) 2,6-диэтилани-  
лина и проводят алкоголиз с 400 кг  
(5,5 кмоль) н-бутанола. Получают  
290 кг (93,1% от теории, считая на

использованный 2,6'-диэтиланилин)  
2',6'-диэтил-N-(н-бутоксиметил)-2-  
хлор-ацетанилида, хроматографически  
определенная чистота которого состав-  
ляет 94,8 вес.%. Кроме 2',6'-диэтил-  
N-(н-бутоксиметил)-2-хлорацетанили-  
да, продукт содержит еще 2,8 вес.%  
(соответственно 88,3% от теории, счи-  
тая на использованный 2,6-диэтилани-  
лин) 2',6'-диэтил-2-хлорацетанили-  
да и 2,4 вес.% не идентифицированно-  
го побочного продукта.

Пример 5. 2'-метил-6'-этил-  
N-(метоксиметил)-2-хлорацетанилид.  
Поступают аналогично примеру 1, но  
с тем различием, что для алкоголиза  
вместо безводного этанола применя-  
ют 170 кг (5,3 кмоль) метанола. По-  
лучают 23,5 кг (92% от теории, счи-  
тая на использованный 2-метил-6'-этил-  
анилин) 2'-метил-6'-этил-N-(метокси-  
метил)-2-хлорацетанилидного продук-  
та, хроматографически определенная  
чистота которого составляет  
94,2 вес.% (соответственно 86,7% от  
теории, считая на использованный  
2-метил-6-этиланилин). Продукт со-  
держит еще 2,5 вес.% 2'-метил-6'-  
этил-2-хлорацетанилида и 3,5 вес.%  
не идентифицированного побочного  
продукта.

Пример 6. 2',6'-диэтил-N-(  
этоксиметил)-2-хлорацетанилида.  
Поступают аналогично примеру 1, од-  
нако в качестве исходного соедине-  
ния используют 149 кг (1 кмоль)  
диэтиланилина и алкоголиз проводят  
с 250 кг (5,4 кмоль). Получают  
265 кг (93,5% от теории, считая на  
использованный 2,6-диэтиланилин)  
2',6'-диэтил-N-(этоксиметил)-2-хлор-  
ацетанилидный продукт. Его хромато-  
графически определенная чистота сос-  
тавляет 95,5 вес.% (соответственно  
89,3% от теории, считая на использо-  
ванный 2,6-диэтиланилид). Продукт  
содержит, кроме 2',6'-диэтил-N-(  
этоксиметил)-2-хлорацетанилида  
2,5 вес.% 2',6'-диэтил-2-хлорацета-  
нилида и 2 вес.% не идентифицирован-  
ного иного побочного продукта.

Пример 7. Получение 2-метил-  
6-этил-N-этоксиметил-хлорацетанили-  
да. Способ осуществляют аналогично  
примеру 1, но реакция происходит с  
водным раствором формалина при 60°C.  
Исходят из 13,5 г (1 моль) 2-метил-  
6-этиланилина, который превращает-

ся с 60 г водного формалина, затем с 120 г (1,07 моль) хлорацетилхлорида.

Алкоголиз проводят с 250 г (5,4 моль) этанола. Получаются 252 г требуемого продукта. Продукт подвергают анализу методом газовой хроматографии. Названный в заглавии продукт получают с чистотой 95,5 вместе с 2,5 вес.% 2-метил-6-этил-хлорацетанилида и 2 вес.% остальных примесей. Выход составляет 89%.

Пример 8. Получение 2',6'-диэтил-N-метоксиметил-хлорацетанили-

да. Способ осуществляют так же как в примере 1, но с тем отличием, что реакцию проводят с водным раствором формалина при 90 °C. Исходят из 74,5 г (0,5 моль) 2,6-диэтиланилина, который превращают с 30 г водного формалина, затем с 60 г хлорацетилхлорида. Алкоголиз проводят с 85 г (2,7 моль) метанола. Получают 124 г требуемого продукта, чистота которого составляет 96,4%, а выход - 88,5%.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет повысить выход целевого продукта.

Редактор Ю.Середа	Составитель В.Жидкова Техред Л.Олейник	Корректор М.Шароши
-------------------	---	--------------------

Заказ 3931/60	Тираж 379	Подписное
---------------	-----------	-----------

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г.Ужгород, ул.Проектная, 4