POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 114891

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Zgłoszono: 13.04.78 (P. 206062)

Pierwszeństwo: ———

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1982

Int. Cl.[2]
C07C 125/06

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Wiesław Moszczyński, Iwonna Górska, Józef Masłosz

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania estrów N-podstawionego kwasu karbaminowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów N-podstawionego kwasu karbaminowego, na drodze aminolizy chlorowęglanów alkilowych i arylowych, w obecności węglanów lub wodorotlenków metali alkalicznych. Estry te znajdują zastosowanie jako pestycydy i leki.

Znane jest otrzymywanie estrów arylowych kwasu N-alkilokarbaminowego o działaniu pestycydowym, na drodze aminolizy chlorowęglanów arylowych wobec czynników wiążących powstający w reakcji chlorowodór. Jako czynniki wiążące chlorowodór używane są najczęściej stosowane do reakcji aminy, lecz również inne związki np. N-alkiloanilina lub wodorotlenek sodu, w nadmiarze 1—1,5 mola. Chloromrówczany w postaci ciekłej lub w roztworze dozowane są najczęściej do roztworu aminy lub jej mieszaniny z wodorotlenkiem sodu. Sposobem tym można wytwarzać dowolne estry arylowe i alkilowe kwasu karbaminowego podstawionego przy azocie dowolną aminą.

Synteza ograniczona jest jedynie dostępnością wyjściowych chlorowęglanów, które otrzymuje się metodą fosgenowania związków zawierających grupę hydroksylową. Jednak syntezie towarzyszy szereg reakcji ubocznych i wtórnych, co wynika z faktu wysokiej reaktywności chlorowęglanów, małej trwałości karbaminianów oraz dużego efektu cieplnego reakcji, utrudniającego ukierunkowanie procesu w sposób pożądany. Najbardziej niepożądane są reakcje chlorowęglanu do odpowiedniego alkoholu lub fenolu oraz do symetrycznego węglanu organicznego. Reakcje te zachodzą łatwo w obecności silnego czynnika alkalicznego. W obecności czynników alkalicznych oraz nadmiaru aminy ulega także łatwo reakcji wtórnej końcowy produkt — karbaminian, który rozkłada się do wyjściowego związku hydroksylowego lub powstają pochodne mocznika, dlatego wydajności tej reakcji z reguły nie przekraczają 80%, a czystości produktów surowych są poniżej 90%.

2

Karbaminiany otrzymywane metodą aminolizy chlorowęglanów w obecności alkaliów lub nadmiaru aminy są zanieczyszczone produktami reakcji ubocznych i wtórnych, oczyszczanie ich jest procesem trudnym technicznie. Ponadto reakcja aminolizy przebiega na ogół gwałtownie, z wydzieleniem dużej ilości ciepła. Odbiór ciepła w warunkach reakcji, gdzie kryształy lub mazisty osad karbaminianu zarastają ścianki aparatu, wężownice chłodzące oraz inne elementy aparatury, stanowi duży problem techniczny. Jak wiadomo, estry kwasu karbaminowego są nietrwałe i ulegają rozkładowi w temperaturze około 100°C. Nawet chwilowe przegrzanie masy reagującej może spowodować rozkład i silne zanieczyszczenie produktu.

Niedogodności znanych sposobów eliminuje sposób wytwarzania estrów kwasu karbaminowego według wynalazku. Sposób wytwarzania estrów

N-podstawionego kwasu karbaminowego według wynalazku polega na dwustopniowej reakcji chlorowęglanów z aminami. W pierwszym etapie reakcji syntezę prowadzi się bez czynnika neutralizującego powstający w reakcji chlorowodór. Aminę użytą w ilości stechiometrycznej lub nadmiarze nie przekraczającym 20% molowych dozuje się do roztworu chloromrówczanu w rozpuszczalniku organicznym. W ten sposób reakcji ulega tylko połowa użytego do syntezy chlorowęglanu, a wydzielający się chlorowodór reaguje z aminą, tworząc chlorowodorek. W drugim etapie wprowadza się porcjami węglan lub wodorotlenek alkaliczny, który rozkłada chlorowodorek do wolnej aminy umożliwia reakcję aminolizy pozostałej części chlorowęglanu. Pierwszy etap reakcji kończy się, gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej zaczyna obniżać się, co świadczy o całkowitym przereagowaniu aminy. Wówczas rozpoczyna się wprowadzanie porcjami węglanu lub wodorotlenku alkalicznego użytego w ilości stechiometrycznej lub nadmiarze nie przekraczającym 20% molowych tak, aby uzyskać zobojętnienie utworzonego w pierwszym etapie chlorowodorku aminy. Uwolniona amina reaguje z pozostałą częścią chloromrówczanu. Reakcję prowadzi się, aż końcowe pH mieszaniny reakcyjnej osiągnie wartość co najmniej 7.

Rozdzielenie procesu na dwa etapy i zastosowanie środka wiążącego chlorowodór w drugim etapie, to jest dopiero po całkowitym przereagowaniu aminy, odznacza się licznymi korzyściami. Pozwala na utrzymanie w czasie całego okresu syntezy kwaśnego, względnie obojętnego środowiska, co zapobiega hydrolizie chlorowęglanu, ogranicza reakcje ubocznego powstawania symetrycznych węglanów organicznych i całkowicie zapobiega rozkładowi i reakcjom wtórnym gotowego produktu.

Stosowanie nadmiaru aminy w pierwszym etapie nie jest szkodliwe, gdyż połowa jej, jak podano wyżej jest wiązana w postaci chlorowodorku. Natomiast nadmiar czynnika alkalicznego w końcowej fazie drugiego etapu może być potrzebny dla pełnego zobojętnienia chlorowodorku aminy w celu wyrównania strat lotnego surowca i zapewnienia pełnego przebiegu reakcji aminolizy. Nadmiar ten zależy od lotności stosowanej aminy i technicznych warunków prowadzenia procesu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się karbaminian o czystości powyżej 97% z wydajnością minimum 87%.

Szczególnie łagodne warunki reakcji otrzymuje się przy zastosowaniu w drugim etapie syntezy wodnego roztworu kwaśnego węglanu sodu lub potasu jako czynników wiążących chlorowodór. Umożliwia to selektywną reakcję chlorowęglanów z grupą aminową wobec wolnych grup hydroksylowych, które przy obecności silnych zasad ulegają reakcji z chlorowęglanami do organicznych węglanów. Przykład takiej selektywnej syntezy podano niżej.

W warunkach technicznych poważny problem stanowi odbiór ciepła reakcji, szczególnie w wypadku krystalizowania z masy reagującej końcowego produktu, nieorganicznego chlorku lub chlorowodorku aminy, które zarastają elementy aparatury i utrudniają wymianę ciepła. Sposobem według wynalazku prędkości reakcji i wydzielania ciepła są zahamowane i można je regulować szybkością dozowania czynnika alkalicznego w drugim etapie syntezy. Stężenia roztworów surowców stosowanych w syntezie są w zasadzie dowolne, ale korzystne jest dobranie takich stężeń, aby w warunkach reakcji nie powstawały osady. Ułatwia to odbiór ciepła oraz polepsza czystość końcowych produktów.

Przykład I. Do 43,12 g (0,2 m) chlorowęglanu o-izopropoksyfenylu w postaci około 20% roztworu w toluenie wprowadza się porcjami 6,2 (0,2 m) metyloaminy w postaci 15% roztworu wodnego, przy energicznym mieszaniu i chłodzeniu w taki sposób, aby temperatura masy reagującej nie przekraczała 35—40°C. Następnie do otrzymanej mieszaniny dozuje się 40,0 g (0,2 m) 20% roztworu wodnego wodorotlenku sodu, utrzymując w środowisku reakcji temperaturę 30—32°C, aż do uzyskania końcowego odczynu alkalicznego mieszaniny reakcyjnej wynoszącego pH = 8—8,2. Mieszanie w temperaturze reakcji kontynuuje się jeszcze przez 15 minut. Następnie wyłącza się mieszanie i pozostawia mieszaninę w temperaturze 30—32°C przez 5 minut, w celu rozdziału faz. Fazę organiczną, po oddzieleniu od wodnej, schładza się do temperatury 0—5°C i po półgodzinnej krystalizacji w tej temperaturze odsącza wydzielony I rzut produktu. Przesącz zatęża się do około 1/3 objętości w temperaturze 50°C, przy obniżonym do $1{,}07 \times 10^4$ Pa ciśnieniu i po półgodzinnej krastalizacji w temperaturze 0—5°C odsącza się II rzut produktu. Połączone I i II rzuty produktu przemywa się dwukrotnie ciepłą wodą w ilości 40 g i suszy. Uzyskuje się 36,8 g produktu zawierającego 98% N-metylokarbaminianu o-izopropoksyfenylu.

Przykład II. Do 20,6 g (0,1 m) chlorowęglanu 1-naftylu w postaci 40% roztworu w toluenie, schłodzonego do około 5°C, wprowadza się w czasie 15 minut 3,1 g (0,1 m) metyloaminy w postaci 15% roztworu wodnego, przy energicznym mieszaniu i chłodzeniu, utrzymując w środowisku reakcji temperaturę 35—38°C. Do otrzymanej mieszaniny dozuje się 20 g (0,1 m) 20% roztworu wodorotlenku sodu, utrzymując w środowisku reakcji temperaturę 28—30°C, aż do uzyskania pH = 7,8—8. Mieszanie w temperaturze reakcji kontynuuje się aż do osiągnięcia całkowitego czasu reakcji wynoszącego 30 minut. Następnie mieszaninę schładza się do 0—5°C i w tej temperaturze miesza przez 0,5 godz. w celu wykrystalizowania produktu. Wydzielony osad odsącza się, przemywa 10 g toluenu i następnie dwukrotnie ciepłą wodą w ilości 20 g. Po wysuszeniu otrzymuje się 17,6 g produktu zawierającego 97,7% N-metylokarbaminianu 1-naftylu.

Przykład III. Do zawiesiny 22 g (0,2 m) o-aminofenolu w 80 ml chlorku etylenu wprowadza się porcjami, energicznie mieszając, 19 g (0,2 m) chlorowęglanu metylu w czasie 0,5 godz. Temperatura w reaktorze wzrasta do około 40°C. Na-

stępnie wkrapla się 17 g (0,2 m) kwaśnego węglanu sodu w czasie 0,5 godz. Masę reagującą miesza się dalsze dwie godziny w temperaturze 25—30°C, a następnie zakwasza 10% kwasem solnym do pH = ok. 2. Wytrącony osad produktu odsącza się i myje ciepłą wodą do odczynu obojętnego, a następnie przemywa eterem etylowym. Otrzymuje się 30 g technicznego produktu zawierającego 98% N-o-hydroksyfenylokarbaminianu metylu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów N-podstawionego kwasu karbaminowego na drodze aminolizy odpowiednich chlorowęglanów, prowadzonej w roztworze lub zawiesinie organicznej lub wodno-organicznej, w obecności węglanów lub wodorotlenków metali alkalicznych, **znamienny tym,** że reakcję aminolizy prowadzi się dwuetapowo, przy czym w pierwszym etapie chlorowęglan alkilowy lub arylowy miesza się z aminą alifatyczną, bądź aromatyczną, użytą w ilości stechiometrycznej lub w nadmiarze do 20% molowych, do całkowitego przereagowania aminy, po czym w etapie drugim wprowadza się do uzyskanej mieszaniny reakcyjnej wodny roztwór węglanu lub wodorotlenku alkalicznego, użytego w ilości stechiometrycznej lub w nadmiarze do 20% molowych.