

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
1. November 2012 (01.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/146569 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 331/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/057431

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. April 2012 (24.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11163718.7 26. April 2011 (26.04.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HIMMLER, Thomas**
[DE/DE]; Schöne Aussicht 1b, 51519 Odenthal (DE).
DECKER, Matthias [DE/DE]; Lütticher Str. 67, 50674
Köln (DE). **DUNKEL, Ralf** [DE/DE]; Am Krähwinkeler
Bach 9, 42799 Leichlingen (DE). **GERDES, Peter**
[DE/DE]; Strüverwinkel 17, 52070 Aachen (DE).
LITTMANN, Martin [DE/DE]; Hammerweg 31, 51375
Leverkusen (DE). **LUI, Norbert** [DE/DE]; Am Geus
Garten 2, 51519 Odenthal (DE). **SCHNATTERER,
Albert** [DE/DE]; Haberstr. 75, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER INTELLECTUAL
PROPERTY GMBH**; Creative Campus Monheim,
Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 2-CHLOROALLYL THIOCYANATE AND 2-CHLOROALLYL ISOTHIOCYANATE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-CHLORALLYLTHIOCYANAT UND 2-CHLORALLYLISOTHIOCYANAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 2-chloroallyl isothiocyanate from 2,3-dichloro-1-propene, wherein the 2,3-dichloro-1-propene is reacted with a thiocyanate in the presence of a phase-transfer catalyst, without diluent or in the presence of up to 15 weight percent relative to 2,3-dichloropropene and simultaneously in the presence of an excess of 10 to 200 mole percent of 2,3-dichloro-1-propene relative to the thiocyanate. The invention further relates to a method proceeding from 1,2,3-trichloropropane.

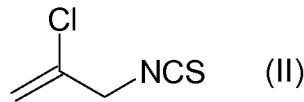
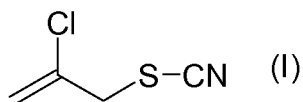
(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylisothiocyanat aus 2,3-Dichlor-1-propen beschrieben, in dem das 2,3-Dichlor-1-propen mit einem Thiocyanat in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart von bis zu 15 Gewichtsprozent bezogen auf 2,3-Dichlorpropen und gleichzeitig in Gegenwart eines Überschusses von 10 bis 200 Molprozent an 2,3-Dichlor-1-propen der bezogen auf das Thiocyanat umgesetzt wird. Ferner wird ein Verfahren ausgehend von 1,2,3 Trichlorpropan beschrieben.



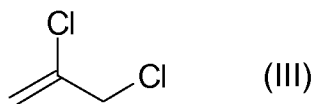
WO 2012/146569 A1

Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylthiocyanat und 2-Chlorallylisothiocyanat

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II).



- 5 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) ist eine bekannte Verbindung (siehe beispielsweise EP 0761649). Es ist auch bereits bekannt, dass 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) dadurch hergestellt werden kann, dass man ein 2,3-Dihalogen-1-propen, bevorzugt 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III)



mit einem Thiocyanat der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

M für ein Metallkation oder eine Ammoniumgruppe steht

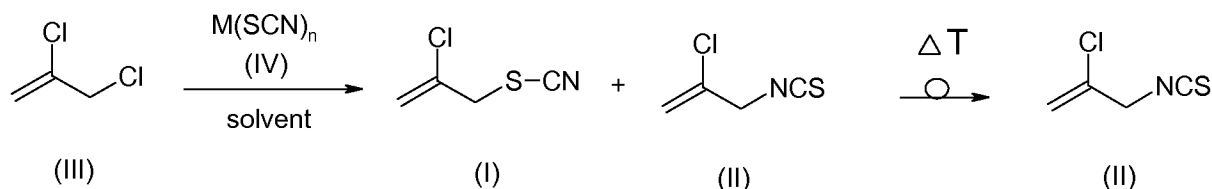
und

n entsprechend der Ladungszahl des Kations für 1 bis 4 steht,

- 15 in einem Verdünnungsmittel umgesetzt. Als geeignete Verdünnungsmittel für die bekannten Verfahren werden beispielsweise Acetonitril (EP 446913; CN 1401646) oder Toluol, gegebenenfalls unter Zusatz eines Phasentransferkatalysators (Shanghai Huagong **27** (2002) 25-27; J. Agric. Food Chem. **56** (2008) 10805-10810) beschrieben. Der Einsatz solcher Verdünnungsmittel ist für einen technischen Prozess jedoch nachteilig. So kann beispielsweise die Verdünnung der Ausgangsmaterialien zu einer deutlichen
- 20 Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und dadurch zu einer Verlängerung der erforderlichen Reaktionszeit führen. Ganz grundsätzlich erfordert der Einsatz eines Verdünnungsmittels auch zusätzliche Aufarbeitungsschritte. So muß das Verdünnungsmittel beispielsweise destillativ abgetrennt werden, wobei darauf zu achten ist, dass es in einer solchen Reinheit zurückgewonnen wird, dass es wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann. Anderenfalls ist eine kostenintensive und
- 25 gegebenenfalls umweltbelastende Entsorgung notwendig.

Dies gilt auch für die bekannte Verwendung von Wasser als Verdünnungsmittel (EP 0761649; J. Agric. Food Chem. **52** (2004) 1918-1922). Hier wird der Prozess im Gemisch zweier flüssiger Phasen (Wasser und organische Phase) in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators durchgeführt. Es müssen dann unter Umständen erhebliche Abwassermengen entsorgt werden.

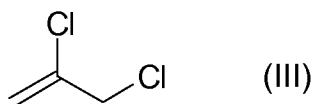
Ebenfalls bereits bekannt ist, dass sich das 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zu 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) umlagert (EP 446913; EP 761649; J. Agric. Food Chem. **52** (2004) 1918-1922). Bei der Herstellung von 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) aus 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) und einem Thiocyanat der Formel (IV) erhält man deshalb in der Regel Gemische der Verbindungen der Formeln (I) und (II). Üblicherweise wird in technischen Prozessen ein solches Gemisch durch Erwärmen, beispielsweise während einer destillativen Aufarbeitung, vollständig in das 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) überführt. Der gesamte Prozess kann dementsprechend durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



- 10 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) dient beispielsweise als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln (EP 446913).

Es bestand also weiterhin Bedarf an einem weiter verbesserten Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) unter technisch vorteilhaften Bedingungen.

- 15 Es wurde nun überraschend ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) gefunden, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III)



mit einem Thiocyanat der allgemeinen Formel (IV)

- 20 $\text{M}(\text{SCN})_n$ (IV),

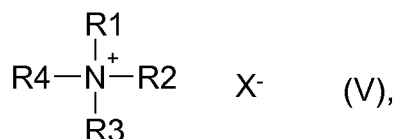
in welcher

M für ein Metallkation oder eine Ammoniumgruppe steht

und

n entsprechend der Ladungszahl des Kations für 1 bis 4 steht,

- 25 in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (V)



in welcher die Reste

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $C_1 - C_{24}$ -Alkyl, Benzyl oder $C_6 - C_{10}$ -Aryl, letzteres gegebenenfalls substituiert durch Halogen, $C_1 - C_6$ -Alkyl, $C_1 - C_6$ -Alkoxy, $C_1 - C_6$ -Alkylamino, $C_1 - C_6$ -Dialkylamino, Hydroxy oder Phenyl stehen

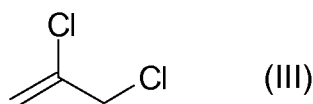
5 und

X für ein Anion steht,

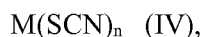
ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart einer nur sehr kleinen Menge an Verdünnungsmittel von bis zu 15 Gewichtsprozent, bezogen auf 2,3-Dichlorpropen der Formel (III), und gleichzeitig in Gegenwart eines Überschusses von 10 bis 200 Molprozent an 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III), bezogen auf
10 das Thiocyanat der Formel (IV), umsetzt.

Als gegebenenfalls verwendete Verdünnungsmittel kommen polare und unpolare organische Verdünnungsmittel sowie Wasser in Betracht. Beispielfhaft seien Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole, Hexan, Heptan, Methylcyclohexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol; Ester wie
15 Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester; Ketone wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-isobutyl-keton und Nitrile wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril genannt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, indem man 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III)



20 mit einem Thiocyanat der allgemeinen Formel (IV)



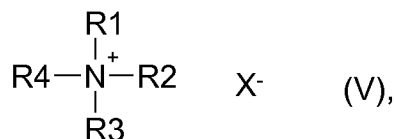
in welcher

M für Li^+ , Na^+ , K^+ oder NH_4^+

und

25 n für 1 steht,

in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (V)



in welcher die Reste

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ -Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen

und

- 5 X für ein Anion aus der Reihe Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Hydroxid oder Acetat steht,

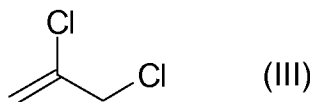
in Gegenwart von 0 bis 10 Gewichtsprozent Verdünnungsmittel, bezogen auf 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III), und gleichzeitig in Gegenwart eines Überschusses von 10 bis 200 Molprozent an 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III), bezogen auf das Thiocyanat der Formel (IV), umgesetzt.

- 10 Als gegebenenfalls verwendete Verdünnungsmittel kommen bevorzugt Toluol, Methylcyclohexan, Dichlormethan, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Aceton, Methyl-ethyl-keton, Methyl-isobutyl-keton, Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril sowie Wasser zur Anwendung.

Vorzugsweise wird in die Reaktion kein weiteres Verdünnungsmittel eingesetzt. Die Gesamtmenge an

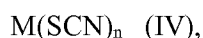
- 15 Verdünnungsmittel ergibt sich dann aus der Summe der Verdünnungsmittelgehalte der Edukte der Formel (III) sowie des Thiocyanats. Üblicherweise liegt diese Gesamtmenge unter 10 oder bevorzugt unter 5 Gewichtsprozent bezogen auf die Verbindung der Formel (III).

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt, indem man 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III)



20

mit einem Thiocyanat der allgemeinen Formel (IV)



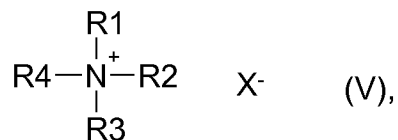
in welcher

M für Na^+ oder NH_4^+

- 25 und

n für 1 steht,

in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (V)



in welcher die Reste

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁ – C₂₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen

5 und

X für ein Anion aus der Reihe Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat oder Hydroxid steht,

in Gegenwart von 0 bis 5 Gewichtsprozent Verdünnungsmittel, bezogen auf 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III), und gleichzeitig in Gegenwart eines Überschusses von 30 bis 100 Molprozent an 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III), bezogen auf das Thiocyanat der Formel (IV), umgesetzt.

- 10 Als gegebenenfalls verwendete Verdünnungsmittel kommen besonders bevorzugt Toluol, Dichlormethan, Methanol, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Aceton, Methyl-ethyl-keton, Methyl-isobutyl-keton, Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril sowie Wasser zur Anwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem bekannten Stand der Technik Vorteile auf. So entfällt durch den weitgehenden Verzicht auf ein Verdünnungsmittel die Notwendigkeit zu dessen

15 Aufarbeitung und gegebenenfalls Entsorgung. Gleichzeitig ist die Raum-Zeit-Ausbeute des erfindungsgemäßen Verfahrens höher als die der dem bekannten Stand der Technik entsprechenden Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen zwischen 30 und 150°C durchgeführt. Bevorzugt arbeitet man bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei Normaldruck durchgeführt, kann aber auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Die Reaktionszeit im erfindungsgemäßen Verfahren liegt zwischen 0,1 und 10 Stunden. Bevorzugt arbeitet man zwischen 0,5 und 7 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 Stunden.

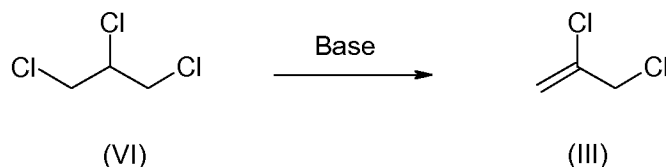
- 25 Die Menge an Phasentransferkatalysator der allgemeinen Formel (V) kann im erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise setzt man Mengen von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III), ein. Bevorzugt verwendet man Mengen zwischen 1 und 7 Gewichtsprozent.

Als Phasentransferkatalysatoren der allgemeinen Formel (V) kommen beispielsweise in Betracht: Tetrabutylammoniumfluorid, -chlorid, -bromid, -iodid, -acetat, -hydrogensulfat, Tetraethylammoniumbromid, -iodid, Methyltributylammoniumchlorid, -bromid, -iodid, -acetat, -hydrogensulfat, Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid, -bromid, Benzyltriethylammoniumbromid, -chlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, -bromid, Tetradecyl-trimethylammoniumchlorid, -bromid, Methyl-trioctylammoniumchlorid, Methyl-tridecylammoniumchlorid, Tetraoctylammoniumbromid, -chlorid, Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, -bromid.

Bevorzugt verwendet man Methyl-trioctylammoniumchlorid (Handelsname Aliquat[®] 336; liegt in Mischung mit Methyl-tridecylammoniumchlorid vor), Methyl-tridecylammoniumchlorid, -bromid, Tetraoctylammoniumbromid, -chlorid, Dodecyltrimethylammoniumchlorid, -bromid, Tetradecyl-trimethylammoniumchlorid, -bromid, Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, -bromid und Benzyl-dodecyl-dimethylammonium-chlorid oder -bromid.

Der Zusatz eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (V) kann gegebenenfalls entfallen, wenn das zur Reaktion eingesetzte 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) nicht destillativ gereinigt wurde und so infolge seines technischen Herstellungsverfahrens bereits ausreichende Menge eines Phasentransferkatalysators enthält.

Das 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) wird üblicherweise so hergestellt, dass man 1,2,3-Trichlorpropan der Formel (VI) mit einer Base umsetzt:



Als Basen können hierbei organische und anorganische Basen verwendet werden. Als organische Basen seien beispielhaft Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Pyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin oder Chinolin genannt. Als anorganische Basen kommen beispielsweise Alkalihydroxide wie NaOH und KOH, Erdalkalihydroxide wie beispielsweise Ca(OH)₂, Alkalihydrogencarbonate wie beispielsweise NaHCO₃ und KHCO₃, oder Alkalicarbonate wie beispielsweise Na₂CO₃, K₂CO₃ oder Cs₂CO₃ in Frage.

Typischerweise verwendet man eine Base wie NaOH oder KOH, und führt das Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) aus 1,2,3-Trichlorpropan der Formel (VI) in Wasser durch. Da bei dieser Arbeitsweise ein Zweiphasensystem resultiert, setzt man zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit einen Phasentransferkatalysator zu. Beschränkt sich nun die Aufarbeitung des 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) auf eine einfache Phasentrennung, so enthält das 2,3-Dichlor-1-propen zumindest teilweise den zu seiner Herstellung eingesetzten Phasentransferkatalysator.

Abschließend kann das gegebenenfalls erhaltene Gemisch aus 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) durch Erhitzen, beispielsweise bei einer destillativen Reinigung, in das 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) überführt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch die folgenden Beispiele veranschaulicht werden, ohne auf diese eingeschränkt zu sein.

Beispiel 1

- In einem 2-Liter-Doppelmantel-Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler legt man 496,5 g 2,3-Dichlor-1-propen technischer Qualität (GC-Analyse: 89,4%ig; Wasser (KF): 0,45%) vor und erwärmt auf 70°C. Bei dieser Temperatur gibt man unter Rühren 165,46 g Natriumthiocyanat (98%ig) in drei Portionen zu. Anschließend erwärmt man auf 80°C, rührt 90 Minuten bei dieser Temperatur, kühlt wieder auf 70°C ab und gibt 500 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird bei Raumtemperatur abgetrennt. Man erhält 530,3 g organische Phase, die nach GC-Analyse 41,8 Flächenprozent 2,3-Dichlor-1-propen, 24,9 Flächenprozent 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 24,5 Flächenprozent 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) enthält.
- Diese organische Phase wird andestilliert (bis 75°C Badtemperatur bei 250 mbar). Dadurch erhält man 212,7 g Destillat mit laut GC-Analyse 207,6 g 2,3-Dichlor-1-propen, die in den Prozess zurückgeführt werden können.

- Der Menge an Rückstand nach der Destillation beträgt 313,6 g und besteht nach Analyse durch quantitative ¹H-NMR-Spektroskopie zu 82,3 Gewichtsprozent aus 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II), womit sich eine Ausbeute von 97% der Theorie, bezogen auf Natriumthiocyanat, ergibt.

Beispiel 2

- Man verrührt 150 g destilliertes 2,3-Dichlor-1-propen (GC-Analyse: 97,3%ig; Wasser (KF): < 0,1%) für 30 Minuten mit 6 g Aliquat® 336 und 50 ml Wasser und trennt dann die Phasen. Dieses so vorbehandelte 2,3-Dichlor-1-propen (Wasser (KF): 0,6%) wird zusammen mit 333,3 g 2,3-Dichlor-1-propen technischer Qualität (GC-Analyse: 89,4%ig; Wasser (KF): 0,45%) in einem 2-Liter-Doppelmantel-Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler vorgelegt. Man gibt unter Rühren 165,46 g Natriumthiocyanat (98%ig) hinzu. Anschließend erwärmt man auf 80°C, rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur, kühlt auf 70°C ab und gibt 500 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird bei Raumtemperatur abgetrennt. Man erhält 512,4 g organische Phase, die nach GC-Analyse 44,2 Flächenprozent 2,3-Dichlor-1-propen, 20 Flächenprozent 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 27,9 Flächenprozent 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) enthält.

Diese organische Phase wird andestilliert (bis 75°C Badtemperatur bei 250 mbar). Dadurch erhält man 221,2 g Destillat mit laut GC-Analyse 217,8 g 2,3-Dichlor-1-propen, die in den Prozess zurückgeführt werden können.

- Der Menge an Rückstand nach der Destillation beträgt 288,7 g und besteht nach GC-Analyse zu 17,8
5 Flächenprozent aus 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und zu 64,4 Flächenprozent aus 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II), womit sich eine Ausbeute von 89% der Theorie, bezogen auf Natriumthiocyanat, ergibt.

Beispiel 3

- In einem 2-Liter-Doppelmantel-Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler legt man 495,4 g 2,3-
10 Dichlor-1-propen technischer Qualität (GC-Analyse: 89,6%ig; Wasser (KF): 0,45%) vor und erwärmt auf 70°C. Bei dieser Temperatur gibt man unter Rühren 155,35 g Ammoniumthiocyanat (98%ig) in zwei Portionen zu. Anschließend erwärmt man auf 80°C, rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur, kühlt wieder auf 70°C ab und gibt 500 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird bei Raumtemperatur abgetrennt. Man erhält 514,9 g organische Phase, die nach GC-Analyse 58,8 Flächenprozent 2,3-
15 Dichlor-1-propen, 13,8 Flächenprozent Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 19,05 Flächenprozent 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) enthält. Damit ergibt sich eine Ausbeute von 99% der Theorie, bezogen auf umgesetztes 2,3-Dichlor-1-propen.

Beispiel 4

- In einem 2-Liter-Doppelmantel-Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler legt man 495,4 g 2,3-
20 Dichlor-1-propen technischer Qualität (GC-Analyse: 89,6%ig; Wasser (KF): 0,45%) vor und erwärmt auf 70°C. Bei dieser Temperatur gibt man unter Rühren 220,55 g Natriumthiocyanat (98%ig) in zwei Portionen zu. Anschließend erwärmt man auf 80°C, rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur, kühlt wieder auf 70°C ab und gibt 500 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird bei Raumtemperatur abgetrennt. Man erhält 548,7 g organische Phase, die nach GC-Analyse 28,3 Flächenprozent 2,3-
25 Dichlor-1-propen, 27,05 Flächenprozent Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 37,1 Flächenprozent 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) enthält. Damit ergibt sich eine Ausbeute von 99% der Theorie, bezogen auf Natriumthiocyanat.

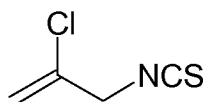
Beispiel 5

- In einem 2-Liter-Doppelmantel-Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler legt man 496,5 g 2,3-
30 Dichlor-1-propen technischer Qualität (GC-Analyse: 89,4%ig; Wasser (KF): 0,45%) vor und erwärmt auf 70°C. Bei dieser Temperatur gibt man unter Rühren 165,46 g Natriumthiocyanat (98%ig) in zwei Portionen zu. Anschließend erwärmt man auf 80°C, rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur, kühlt

wieder auf 70°C ab und gibt 340 ml Wasser hinzu. Die organische Phase wird bei 70°C abgetrennt. Man erhält 523,4 g organische Phase, die nach GC-Analyse 48,4 Flächenprozent 2,3-Dichlor-1-propen, 18,55 Flächenprozent 2-Chlorallylthiocyanat der Formel (I) und 23,9 Flächenprozent 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II) enthält, womit sich eine Ausbeute von 81% der Theorie, 5 bezogen auf Natriumthiocyanat, ergibt.

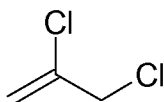
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II),



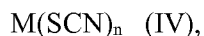
(II)

gekennzeichnet dadurch, dass man 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III),



(III)

mit einem Thiocyanat der allgemeinen Formel (IV),



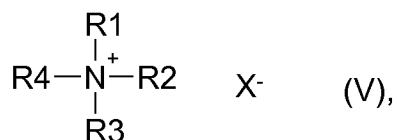
in welcher

M für ein Metallkation oder eine Ammoniumgruppe steht

und

n entsprechend der Ladungszahl des Kations für 1 bis 4 steht,

in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (V),



in welcher die Reste

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $C_1 - C_{24}$ -Alkyl, Benzyl oder $C_6 - C_{10}$ -Aryl, letzteres gegebenenfalls substituiert durch Halogen, $C_1 - C_6$ -Alkyl, $C_1 - C_6$ -Alkoxy, $C_1 - C_6$ -Alkylamino, $C_1 - C_6$ -Dialkylamino, Hydroxy oder Phenyl stehen

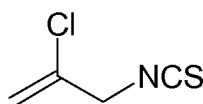
und

X für ein Anion steht,

ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart von bis zu 15 Gewichtsprozent, bezogen auf 2,3-Dichlorpropen der Formel (III) und gleichzeitig in Gegenwart eines Überschusses von 10 bis 200

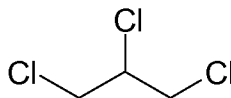
Molprozent an 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) bezogen auf das Thiocyanat der Formel (IV), umgesetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass bis zu 10 Gewichtsprozent eines Verdünnungsmittels bezogen auf das 2,3-Dichlorpropen der Formel (III) eingesetzt werden.
- 5 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei bis zu 5 Gewichtsprozent eines Verdünnungsmittels bezogen auf das 2,3-Dichlorpropen der Formel (III) eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reaktion in einem Temperaturbereich von 50 bis 100 °C abläuft.
5. Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorallylisothiocyanat der Formel (II),



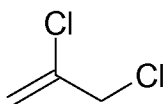
(II)

gekennzeichnet dadurch, dass man 1,2,3-Trichlorpropan der Formel (VI)



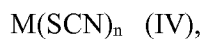
(VI)

mit einer Base umgesetzt und anschließend das so erhaltene 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III)



(III)

mit einem Thiocyanat der allgemeinen Formel (IV),



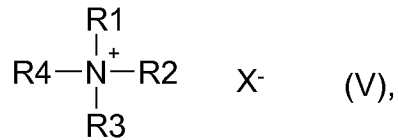
in welcher

M für ein Metallkation oder eine Ammoniumgruppe steht

und

n entsprechend der Ladungszahl des Kations für 1 bis 4 steht,

in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators der allgemeinen Formel (V),



in welcher die Reste

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ -Alkyl, Benzyl oder $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ -Aryl, letzteres gegebenenfalls substituiert durch Halogen, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkylamino, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Dialkylamino, Hydroxy oder Phenyl stehen

und

X für ein Anion steht,

ohne Verdünnungsmittel oder in Gegenwart von bis zu 15 Gewichtsprozent, bezogen auf 2,3-Dichlorpropen der Formel (III) und gleichzeitig in Gegenwart eines Überschusses von 10 bis 200 Molprozent an 2,3-Dichlor-1-propen der Formel (III) bezogen auf das Thiocyanat der Formel (IV), umgesetzt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, dass

M für Na^+ oder NH_4^+ ,

n für 1 steht,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ -Alkyl, Benzyl oder Phenyl stehen und

X für ein Anion aus der Reihe Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat oder Hydroxid steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/057431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C331/22
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 761 649 A2 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 12 March 1997 (1997-03-12) cited in the application claims 1-7; examples 1-5 -----	1-6
A	QINGMIN WANG, ET AL.: "Synthesis and herbicidal activity of 2-cyano-3-(2-chlorothiazol-5-yl)methylamin oacrylates", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 52, 4 March 2004 (2004-03-04), pages 1918-1922, XP003016013, American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/jf035312a cited in the application page 1919, left-hand column, lines 24-36 ----- -/-	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2012

Date of mailing of the international search report

19/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, Russell

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/057431

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 446 913 A1 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 18 September 1991 (1991-09-18) cited in the application page 14, line 54 - page 15, line 3 -----	1-6
A	ZA 7 503 527 A (MERCK & CO.) 28 April 1976 (1976-04-28) example 1 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/057431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0761649	A2	12-03-1997	AT 188209 T 15-01-2000
		BR 9603728 A 26-05-1998	
		DE 69605873 D1 03-02-2000	
		DE 69605873 T2 15-06-2000	
		EP 0761649 A2 12-03-1997	
		ES 2140773 T3 01-03-2000	
		IN 181779 A1 19-09-1998	
		US 5726338 A 10-03-1998	

EP 0446913	A1	18-09-1991	AT 154016 T 15-06-1997
		CA 2038203 A1 17-09-1991	
		DE 69126350 D1 10-07-1997	
		DE 69126350 T2 06-11-1997	
		DK 0446913 T3 07-07-1997	
		EP 0446913 A1 18-09-1991	
		ES 2103753 T3 01-10-1997	
		GR 3024285 T3 31-10-1997	
		HU 207723 B 28-05-1993	
		IL 97565 A 29-06-1995	
		JP 3179515 B2 25-06-2001	
		JP 4234864 A 24-08-1992	
		US 5180833 A 19-01-1993	

ZA 7503527	A	28-04-1976	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C331/22
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 761 649 A2 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 12. März 1997 (1997-03-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7; Beispiele 1-5 -----	1-6
A	QINGMIN WANG, ET AL.: "Synthesis and herbicidal activity of 2-cyano-3-(2-chlorothiazol-5-yl)methylamin oacrylates", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, Bd. 52, 4. März 2004 (2004-03-04), Seiten 1918-1922, XP003016013, American Chemical Society, Washington, DC, US ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/jf035312a in der Anmeldung erwähnt Seite 1919, linke Spalte, Zeilen 24-36 ----- -/-	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, Russell

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 446 913 A1 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) 18. September 1991 (1991-09-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 54 - Seite 15, Zeile 3 -----	1-6
A	ZA 7 503 527 A (MERCK & CO.) 28. April 1976 (1976-04-28) Beispiel 1 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057431

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0761649	A2	12-03-1997	AT 188209 T 15-01-2000
		BR 9603728 A 26-05-1998	
		DE 69605873 D1 03-02-2000	
		DE 69605873 T2 15-06-2000	
		EP 0761649 A2 12-03-1997	
		ES 2140773 T3 01-03-2000	
		IN 181779 A1 19-09-1998	
		US 5726338 A 10-03-1998	

EP 0446913	A1	18-09-1991	AT 154016 T 15-06-1997
		CA 2038203 A1 17-09-1991	
		DE 69126350 D1 10-07-1997	
		DE 69126350 T2 06-11-1997	
		DK 0446913 T3 07-07-1997	
		EP 0446913 A1 18-09-1991	
		ES 2103753 T3 01-10-1997	
		GR 3024285 T3 31-10-1997	
		HU 207723 B 28-05-1993	
		IL 97565 A 29-06-1995	
		JP 3179515 B2 25-06-2001	
		JP 4234864 A 24-08-1992	
		US 5180833 A 19-01-1993	

ZA 7503527	A	28-04-1976	KEINE
