DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **254 579 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 C 157/12**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 297 498 4 (22) 12.12.86 (44) 02.03.88

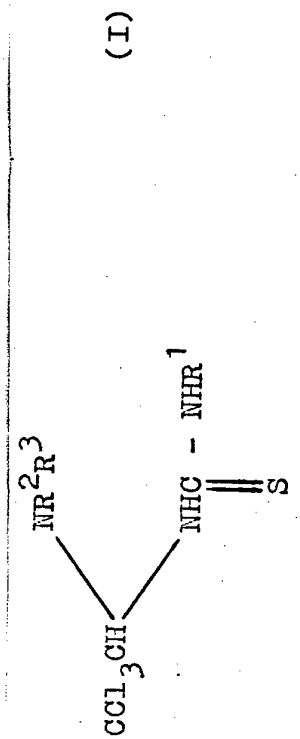
(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Götzschel, Kurt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Berner, Joachim, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Werner, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Lehrer; Pallas, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Böhland, Heinz, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Poppe, Regina, Dipl.-Chem.; Schönfelder, Dietmar, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Aminalen des Chlorals

(55) Herstellungsverfahren, Aminale des Chlorals, Carbamidsäureester, primäre oder sekundäre Amine, Zwischenprodukte für organisch-chemische Industrie, Pflanzenschutzmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Aminalen des Chlorals. Erfindungsgemäß werden entsprechend substituierte Carbamidsäureester mit primären oder sekundären Aminen in wasserfreien Lösungsmitteln zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I) umgesetzt, wobei R^1 Acyl bedeutet und R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff (C_1–C_3)-Alkyl, Aralkyl oder Bestandteil eines Ringes sein können. Dieses neue Verfahren gestattet es leicht zugängliche Ausgangsstoffe einzusetzen. Die Zielverbindungen können für die Produktion von Pflanzenschutzmitteln verwendet werden. Formel I

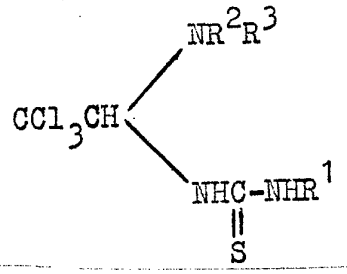


ISSN 0433-6461

4 Seiten

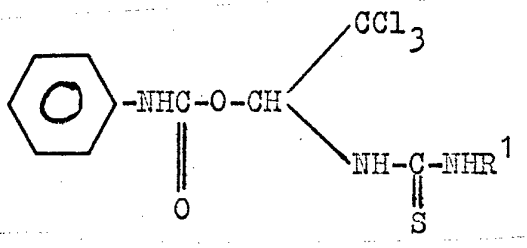
Patentansprüche:

Verfahren zur Herstellung von Aminalen des Chlorals der allgemeinen Formel



(I)

in der
R^1 Acyl bedeutet und
R^2, R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C_1-C_3)-Alkyl, Aralkyl oder Bestandteil eines Ringes sein können,
gekennzeichnet dadurch, daß man Carbamidsäureester der allgemeinen Formel



(II)

mit äquimolaren Mengen primärer oder sekundärer Amine der allgemeinen Formel

$$R^2R^3NH, \qquad \text{(III)}$$

wobei R^1, R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben, in wasserfreien Lösungsmitteln bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches umsetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Aminalen des Chlorals zur Herstellung von Zwischenprodukten für Pflanzenschutzmittel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

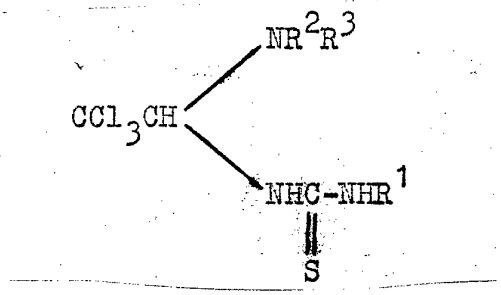
DRACH (Zh. Obshch. Khim. **40** [1970] 1433) stellte Chloralaminale aus N-1.2.2.2-Tetrachlorethyl-säureamiden durch Umsatz mit Rhodaniden bzw. Cyanaten und anschließender Reaktion der sich bildenden 1-Isothiocyanato- bzw. 1-Isocyanato-Verbindungen mit primären Aminen her.
Ähnliche Verbindungen wurden von ZINNER (J. prakt. Chem. **320** [1978] 625) und HOOVER (J. Org. Chem. **28** [1963] 1825) aus 1.2.2.2-Tetrachlorethylisocyanat und Aminen synthetisiert.
ULRICH beschreibt die Synthese von Chloralaminalen aus N-(2.2.2-Trichlor-ethyliden) alkoxycarbonylaminen und primären Aminen (J. Org. Chem. **33** [1968] 2887).
All diesen Verfahren ist zu eigen, daß sie von verhältnismäßig komplizierten Ausgangsverbindungen ausgehen und für großtechnische Zwecke wenig geeignet sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, billige und leicht zugängliche Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Chloraminalen zu finden.

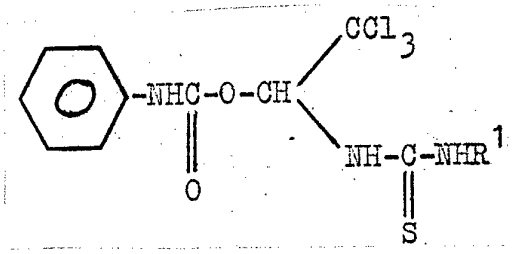
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein neues Verfahren zur Chloraminalherstellung zu finden, das auch für großtechnische Einsatzzwecke geeignet ist.
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel



I,

in der R^1 Acyl bedeutet und R^2, R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, (C_1–C_3)-Alkyl, Aralkyl oder Bestandteil eines Ringes sein können, durch Umsetzung von Carbamidsäureestern der allgemeinen Formel



II

mit äquimolaren Mengen primärer oder sekundärer Amine der allgemeinen Formel

R^2R^3NH, III

wobei R^1, R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben, in wasserfreien Lösungsmitteln entstehen.
Im allgemeinen werden die äquimolaren Mengen des Carbamidsäureesters und des entsprechenden primären oder sekundären Amins unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Benzen, unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Die sich bildenden und auskristallisierenden Chloralaminale besitzen eine hohe Reinheit. Ihre Strukturen sind elementaranalytisch, durch IR-Spektroskopie und Massenspektromaterie abgesichert.
Dieses Verfahren zur Herstellung von Chloraminalen ist technisch einfach realisierbar und ermöglicht den Einsatz leicht zugänglicher Ausgangsstoffe.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
N-Acetyl-N'-(2.2.2-trichlor-1-propylamino-ethyl)-thioharnstoff
Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 30 ml wasserfreiem Benzen 3,85 g (0,01 mol) N-Phenylcarbamidsäure-1-(N'-acetyl-thioureido)-2.2.2-trichlorethylester und 0,59 g (0,01 mol) n-Propylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 323–328 K unter Rückfluß gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird vom in geringem Maße vorhandenen Bodensatz dekantiert und bleibt zwei Tage bei Raumtemperatur stehen, wobei sich weiße Kristalle bilden.
Diese werden abgesaugt, mit Benzen gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.
Fp: 394–396 K Ausbeute: 1,38 g (45 % d. Th.)

berechnet:	C 31,33 %	gefunden:	C 31,34 %
	H 4,61 %		H 4,48 %
	N 13,71 %		N 13,59 %

IR-Absorptionsmaxima (cm^{-1}):
ϑ(NH): 3305, 3235, 3180
ϑ(NCS) + ϑ(CN): 1540
ϑ: 720

Beispiel 2
N-Acetyl-N'-(2.2.2-trichlor-1-cyclohexylamino-ethyl)-thioharnstoff
Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 30 ml wasserfreiem Benzen 3,85 g (0,01 mol) N-Phenylcarbamidsäure-1-(N'-acetyl-thioureido)-2.2.2-trichlor-ethylester und 0,99 g (0,01 mol) Cyclohexylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 323–328 K unter Rückfluß gerührt. Die entstandene klare Lösung wird im Vakuum eingeengt und 3 Tage stehen gelassen. Es kristallisiert ein weißer Niederschlag aus, der vorsichtig mit Benzen gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Fp: 412K Ausbeute: 1,4g (39,6% d. Th.)

berechnet:	C 38,82%	gefunden:	C 39,12%
	H 5,00%		H 5,26%
	N 12,35%		N 12,47%

IR-Absorptionsmaxima (cm^{-1}):
ϑ(NH): 3200, 3170, 3015
ϑ(NCS) + ϑ(CN): 1550
ϑ(CS): 725

Beispiel 3

N-Acetyl-N'-(1-tert.butylamino-2.2.2-trichlorethyl)-thioharnstoff

Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 30ml wasserfreiem Benzen 3,85g (0,01 mol) N-Phenyl-carbamidsäure-1-(N'-acetylthioureido)-2.2.2-trichlorethylester und 0,73g (0,01 mol) tert. Butylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 323–328K unter Rückfluß gerührt. Dabei setzt sich ein weißer Niederschlag an der Gefäßwand ab. Die entstandene Lösung wird abgesaugt und im Vakuum eingeengt. Nach zwei Tagen kristallisiert ein weißer Feststoff aus, der mit Benzen gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet wird.

Fp: 425K Ausbeute: 1,73g (52% d. Th.)

berechnet:	C 33,75%	gefunden:	C 33,85%
	H 4,69%		H 5,02%
	N 13,12%		N 12,78%

IR-Absorptionsmaxima (cm^{-1}):
ϑ(NH): 3330, 3180, 3025
ϑ(NCS) + ϑ(CN): 1550
ϑ(CS): 745

Beispiel 4

N-Acetyl-N'-(2.2.2-trichlorethyl-1-piperidino-ethyl)-thioharnstoff

Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 30ml wasserfreiem Benzen 3,85g (0,01 mol) N-Phenylcarbamidsäure-1-(N'-acetyl-thioureido)-2.2.2-trichlor-ethylester und 0,85g (0,01 mol) Piperidin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden bei 323–328K unter Rückfluß gerührt. Die nicht umgesetzte Menge des Carbamidsäureesters wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Nach zwei bis drei Tagen bilden sich weiße Kristalle, die abgesaugt, mit Benzen gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Fp: 403K Ausbeute: 1,2g (34,8% d. Th.)

berechnet:	C 36,14%	gefunden:	C 36,35%
	H 4,82%		H 5,12%
	N 12,65%		N 12,34%

IR-Absorptionsmaxima (cm^{-1}):
ϑ(NH): 3175, 3015
ϑ(NCS) + ϑ(CN): 1555
ϑ(CS): 745

Beispiel 5

N-Acetyl-N'-(2.2.2-trichlor-1-furfurylamino-ethyl)-thioharnstoff

Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 30ml Benzen 3,85g (0,01 mol) N-Phenylcarbamidsäure-1-(N'-acetylthioureido)-2.2.2-trichlor-ethylester und 0,98g (0,01 mol) Furfurylamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden bei 323–328K unter Rückfluß gerührt. Die nicht umgesetzte Menge des Carbamidsäureesters wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Nach zwei bis drei Tagen bilden sich weiße Kristalle, die abgesaugt, mit Benzen gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Fp: 393–396K Ausbeute: 1,4g (39% d. Th.)

berechnet:	C 34,78%	gefunden:	C 35,02%
	H 3,48%		H 3,59%
	N 12,17%		N 12,42%

IR-Absorptionsmaxima (cm^{-1}):
ϑ(NH): 3300, 3190, 3045
ϑ(NCS) + ϑ(CN): 1545
ϑ(CS): 765