

PCT
WELTORGANISATION
INTERNATIONALE ANMELDUNG VON
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



WO 9602516A2

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 233/58		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/02516
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	1. Februar 1996 (01.02.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02806 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 1995 (18.07.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 25 696.5 20. Juli 1994 (20.07.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENKELMANN, Jochem [DE/DE]; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). RÜHL, Thomas [DE/DE]; Brunnengasse 17, D-67227 Frankenthal (DE). (74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING 1,3-DISUBSTITUTED IMIDAZOLIDINONES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG 1,3-DISUBSTITUIERTER IMIDAZOLIDINONE			
(57) Abstract			
In order to prepare imidazolidin-2-ones, 1,3-dioxalan-2-one (ethylene carbonate) is reacted with at least one compound having the formula RNH₂, in which R may stand among others for H, alkyl, aryl, heteroalkyl or heteroaryl.			
(57) Zusammenfassung			
Imidazolidin-2-one werden hergestellt, indem man 1,3-Dioxalan-2-on (Ethylencarbonat) mit mindestens einer Verbindung der Formel RNH₂ umsetzt, in der R unter anderem H, Alkyl, Aryl, Heteroalkyl oder Heteroaryl sein kann.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung 1,3-disubstituierter Imidazolidinone

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung 1,3-disubstituierter Imidazolidin-2-one, aus 1,3-Dioxalan-2-on (Ethylencarbonat) und primären Aminen.

1,3-disubstituierte Imidazolidin-2-one, insbesondere 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on, sind interessante polare, nicht-protische Lösungsmittel insbesonde-
10 re für hochmolekulare Verbindungen wie Polyamide, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polystyrol, Polyurethan und Phenolharze. Weiter werden 1,3-disubstituierte Imidazolidin-2-one in der Textilindustrie als Appreturmittel verwendet.

15 Die Synthese 1,3-disubstituierter Imidazolidinone ist bereits vielfach beschrieben worden. Die katalytische Hydrierung von 1,3-Dimethoxymethyl- bzw. intermediär gebildetem 1,3-Dihydroxymethylimidazolidin-2-on und anderen N,N'-Dihydroxymethyl-substituierten cyclischen Harnstoffen (US
20 2,422,400; US 4,617,400) verläuft unter starker Rückstandsbildung. Die Alkylierung cyclischer Harnstoffe (Synthesis (1982), 464; J. Med. Chem. 24, 1089 (1981)) benötigt neben der stöchiometrischen Menge einer Base to-
25 xikologisch bedenkliche Alkylhalogenide. Die Umsetzungen von N,N'-disubstituierten Diaminen mit Harnstoff (EP 198 345), die in Lösungsmittel
30 durchgeführt werden muß, oder mit dem toxisch bedenklichen Phosgen (EP 183 076) sind ebenfalls bekannt. Weiter beschrieben sind die Synthesen aus Kohlendioxid, primärem Amin und Ethylenglykol (JP 5 9155-364-A) bzw. Dichlorethan sowie die Leukart-Wallach-Reaktion zur
Synthese von 1,3-Dimethylimidazolidinon, die einen heterogenen Hydrier-
katalysator erfordert (GB 1517820; DE 1545614; US 2,422,400).

Aufgabe der Erfindung war es, einen Syntheseweg für 1,3-disubstituierte Imidazolidin-2-one zu entwickeln, der einfach und wirtschaftlich ist. Insbesondere soll das Verfahren unter Umweltgesichtspunkten bekannten Synthesewegen überlegen sein.

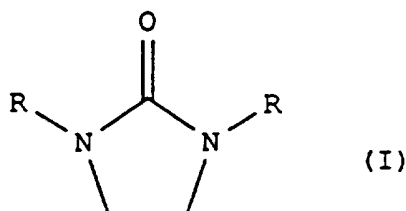
5

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, wie es in den Ansprüchen definiert ist. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen und in der folgenden Beschreibung angegeben.

- 10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Ethylencarbonat mit primären Aminen direkt zum gewünschten cyclischen Harnstoff umsetzen läßt, ohne daß Lösungsmittel oder Katalysatoren erforderlich sind.

15

Erfindungsgemäß wird also ein Verfahren zur Herstellung von Imidazolidin-2-onen der allgemeinen Formel (I)



20

in der die Reste R, die gleich oder verschieden sein können,

- a) Wasserstoff;
- b) geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, die ihrerseits mit C₆₋₁₀-Aryl, Fl, Cl, Br substituiert sein können;
- 25 c) Arylreste mit 6 bis 10 C-Atomen, die ihrerseits mit C₁₋₁₂-Alkyl substituiert sein können;
- d) Heteroalkylreste, in denen die wie oben definierten Alkylreste durch ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N, unterbrochen sind,
- 30

e) Heteroarylreste mit 5 bis 10 Ringatomen, die 1 bis 3 Heteroatome, ausgewählt aus O, S, N, enthalten,

darstellen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dioxalan-2-on (Ethylencarbonat) mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



umsetzt, in der R die vorstehende Bedeutung aufweist. Ein bevorzugtes
Verfahrensprodukt ist 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on.

Die Reaktion wird im allgemeinen bei 150°C bis 300°C, bevorzugt bei 200°C bis 250°C, besonders bevorzugt unter Eigendruck, durchgeführt. Der sich einstellende Eigendruck liegt gewöhnlich je nach Amin zwischen 50 und 150 bar.

Die Menge an eingesetztem primärem Amin in bezug auf Ethylencarbonat ist vorteilhaft stöchiometrisch oder überstöchiometrisch, z.B. 5fach stöchiometrisch, bevorzugt im Bereich eines 1,5- bis 3fachen stöchiometrischen Überschusses.

Eine Reaktionszeit von bis zu etwa 24 Stunden hat sich häufig als ausreichend erwiesen.

Unter Verwendung von Wasser läßt sich die Ausbeute des Verfahrens im allgemeinen steigern. Die eingesetzte Wassermenge kann bis zu 50 Gew.-%, vorteilhaft 30 bis 45 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Ethylencarbonat, betragen.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs kann durch einfache Destillation

des Rohproduktes erfolgen.

Beispiel 1

5 In einen Autoklaven wurden bei Raumtemperatur 500 g Ethylencarbonat, 500 g Methylamin und 200 g Wasser eingetragen und 24 Stunden bei 250°C erhitzt. Der Eigendruck der Reaktion erreichte 120 bar.

Anschließend wurde der Ansatz abgekühlt, entspannt und destilliert. Bei
10 2 mbar Druck und 60°C wurden 550 g 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on ($R = CH_3$ in Formel (I)) (85% d. Th.) erhalten.

Beispiel 2

15 Der gleiche Ansatz wie in Beispiel 1 wurde ohne Wasser 24 Stunden bei 250°C erhitzt. Die anschließende Aufarbeitung ergab 476 g 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (75% Ausbeute).

Beispiel 3

20 500 g Ethylencarbonat wurden wie in Beispiel 1 mit 350 g Methylamin umgesetzt und aufgearbeitet. Die Ausbeute an 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on betrug 55%.

25 Beispiel 4

Ethylencarbonat und Methylamin wurden wie in Beispiel 3, jedoch bei 200°C umgesetzt und aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 42%.

Beispiel 5

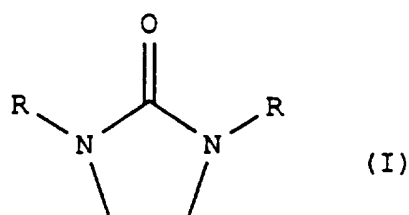
Ethylencarbonat und Methylamin wurden wie in Beispiel 3, jedoch bei 300°C, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 45%.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Imidazolidin-2-onen der allgemeinen Formel (I)

10



in der die Reste R, die gleich oder verschieden sein können,

15

- a) Wasserstoff;
 - b) geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, die ihrerseits mit C₆₋₁₀-Aryl, Fl, Cl, Br substituiert sein können;
 - c) Arylreste mit 6 bis 10 C-Atomen, die ihrerseits mit C₁₋₁₂-Alkyl substituiert sein können;
 - d) Heteroalkylreste, in denen die wie oben definierten Alkylreste durch ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N, unterbrochen sind,
 - e) Heteroarylreste mit 5 bis 10 Ringatomen, die 1 bis 3 Heteroatome, ausgewählt aus O, S, N, enthalten,
- darstellen,

25

dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-Dioxalan-2-on (Ethylencarbonat) mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II)



5

umsetzt, in der R die vorstehende Bedeutung aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit einer stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Menge Amin, bezogen auf 1,3-Dioxalan-2-on, bevorzugt mit einem 1,5- bis 3fachen stöchiometrischen Überschuß, durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur von 150 bis 300°C, bevorzugt 200 bis 250°C, durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 30 bis 45 Gew.-%, bezogen auf 1,3-Dioxalan-2-on, durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,3-disubstituiertes Imidazolidin-2-on unter Einsatz eines primärenamins der Formel (II), bei dem R nicht Wasserstoff und bevorzugt jeweils Methyl ist, herstellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Imidazolidin-2-on mit Hilfe einer Destillation gewinnt.

30