DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 140 041

Wirtschaftspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int.Cl.[3]	
(11)	140 041	(44)	06.02.80	3(51)	C 07 D 265/30
(21)	WP C 07 D / 207 403	(22)	22.08.78		

(71) siehe (72)

(72) Rieck, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Dietz, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Breuer, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Franke, Friedrich, Dr. Dipl.-Chem.; Spengler, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Fahlberg-List Magdeburg, HA Forschungsvorbereitung, Abt. Patente und Lizenzen, 3013 Magdeburg, Alt-Salbke 60-63

(54) Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen, die als fungizide Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist, Entwicklung eines Herstellungsverfahrens, das von technisch verfügbaren Rohstoffen ausgeht und gegenüber bekannten Verfahren Vorteile aufweist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Durchführung der prinzipiell bekannten Reaktion von 2.2'-Dichlordialkylethern mit langkettigen Aminen so zu gestalten, daß sie auch bei reaktionsträgeren Chlorethern störungsfrei, mit höheren Ausbeuten und in kürzeren Reaktionszeiten verläuft. Die Aufgabe wird so gelöst, daß von einem technischen 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisch (ca. 80% Diisopropyl-, ca. 20% n-Propyl-i-propyl), ausgegangen wird, das als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Propylenoxid-Herstellung nach dem Chlorhydrin-Verfahren anfällt. Dieser Chlorether wird mit einem Fettamin-Gemisch ($C_{12}H_{25}$ - $C_{18}H_{37}$, geradkettig oder verzweigt) in einem höhersiedenden, mit Wasser nicht mischbarem Alkohol bei einer Temperatur von 150 bis 180 °C und in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel umgesetzt. Als Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion sind beispielsweise n-Hexanol oder Cyclohexanol geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren verkürzt die Reaktionszeiten auf 4 bis 8 h. Die Ausbeuten liegen bei 85 bis 95% d.Th.

6 Seiten

AfEP 2662
(688) AG 141/18-79 2.

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 140 041

Wirtschaftspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int.Cl.[3]	
(11)	140 041	(44)	06.02.80	3(51)	C 07 D 265/30
(21)	WP C 07 D / 207 403	(22)	22.08.78		

(71) siehe (72)

(72) Rieck, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Dietz, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Breuer, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Franke, Friedrich, Dr. Dipl.-Chem.; Spengler, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., DD

Zur PS Nr. 140 041
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

(54) Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen, die als fungizide Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist, Entwicklung eines Herstellungsverfahrens, das von technisch verfügbaren Rohstoffen ausgeht und gegenüber bekannten Verfahren Vorteile aufweist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Durchführung der prinzipiell bekannten Reaktion von 2.2'-Dichlordialkylethern mit langkettigen Aminen so zu gestalten, daß sie auch bei reaktionsträgeren Chlorethern störungsfrei, mit höheren Ausbeuten und in kürzeren Reaktionszeiten verläuft. Die Aufgabe wird so gelöst, daß von einem technischen 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisch (ca. 80% Diisopropyl-, ca. 20% n-Propyl-i-propyl), ausgegangen wird, das als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Propylenoxid-Herstellung nach dem Chlorhydrin-Verfahren anfällt. Dieser Chlorether wird mit einem Fettamin-Gemisch ($C_{12}H_{25}$ - $C_{18}H_{37}$, geradkettig oder verzweigt) in einem höhersiedenden, mit Wasser nicht mischbarem Alkohol bei einer Temperatur von 150 bis 180 °C und in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel umgesetzt. Als Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion sind beispielsweise n-Hexanol oder Cyclohexanol geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren verkürzt die Reaktionszeiten auf 4 bis 8 h. Die Ausbeuten liegen bei 85 bis 95% d.Th.

6 Seiten

207 403

a) Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyldimethylmorpholinen

b) Anwendungsgebiet der Erfindung:
Die Erfindung wird bei der Herstellung von fungiziden Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen angewendet.

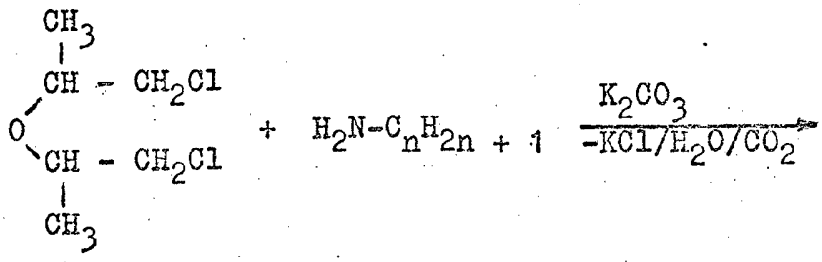
c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:
Es ist bekannt, daß N-alkylsubstituierte Morpholine, wobei der Alkylrest gerade oder verzweigt ist und die C-Atome im Ring des Morpholins gegebenenfalls durch Methyl- oder andere Alkylreste mit 1-2-C-Atomen substituiert sind, gute fungizide Eigenschaften besitzen. Von praktischer Bedeutung sind die langkettigen Vertreter (N-Alkyl = $C_{12}H_{25}$ - $C_{18}H_{37}$), vor allem zur Bekämpfung von Echten Mehltaupilzen.
Man erhält diese wirksamen Verbindungen durch Wasserabspaltung aus N-Alkyl-N.N-bis-(hydroxyalkyl)-aminen. Sie sind auch durch N-Alkylierung des entsprechenden Morpholins oder durch Umsetzen von 2.2'-Dichlordialkylethern mit Alkylaminen in Gegenwart säurebindender Mittel zugänglich. Letztere Methode schien für die technische Herstellung im allgemeinen weniger geeignet zu sein, da in der Literatur - z.B. für die Synthese von N-n-Dodecyl-2.6-dimethylmorpholin - nur eine Ausbeute von 63 % d.Th. angegeben ist, und die Reaktionsdauer ca. 35 Stunden beträgt.

d) Ziel der Erfindung:
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyl-dimethylmorpholinen zu entwickeln, das von verfügbaren und billigen Rohstoffen ausgeht und gegenüber den bekannten Verfahren Vorteile aufweist.

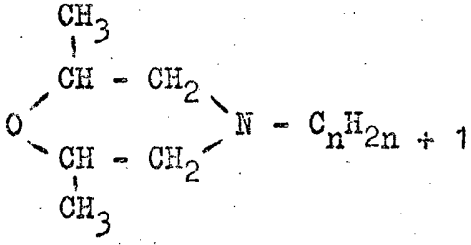
e) Wesen und Merkmale der Erfindung:

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß von einem 2.2'-Dichlordipropylether-Gemisch ausgegangen wird, welches als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Herstellung von Propylenoxid nach dem"Chlorhydrin-Verfahren" anfällt. Nach den durchgeführten Untersuchungen enthält es neben dem 2.2'-Dichlordiisopropylether 15-20 % des isomeren 2.2'-Dichlor-n-propyl-isopropylethers. Die Vernichtung dieses unerwünschten Nebenproduktes stößt bisher auf große Probleme, so daß durch eine sinnvolle Verwertung auch ein wesentlicher Beitrag zum Umweltschutz geleistet werden könnte.

Erfindungsgemäß wird das technische Chlorether-Gemisch in einer Einstufenreaktion mit einem Fettamingemisch umgesetzt, das als Hauptbestandteil z.B. n-Dodecylamin enthält. Zur Initiierung der Reaktion und zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs wird Kaliumcarbonat zugesetzt, das gegenüber anderen säurebindenden Mitteln einen glatteren Verlauf der Reaktion bewirkt. So treten z.B. bei Verwendung von Soda relativ häufig durch Inhibierung der Reaktion Fehlchargen auf, offenbar bedingt durch Belegen der Oberfläche des Natriumkarbonats mit Reaktionsprodukt.

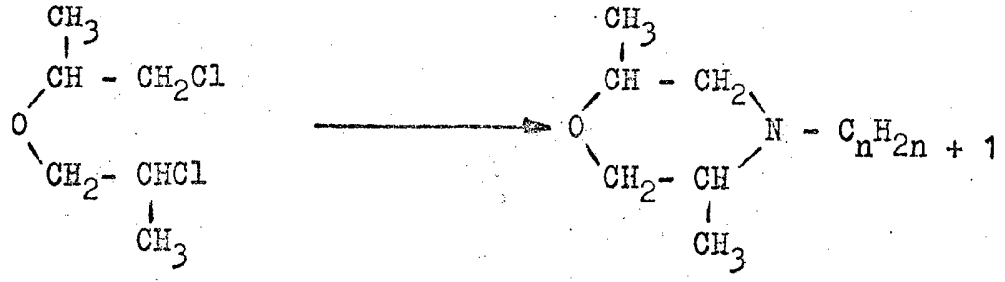


171,1 180-200



278-298

n = 8 - 18



Als Lösungsmittel für die Durchführung der Reaktion dienen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren höhersiedende, mit Wasser nicht mischbare Alkohole (z.B. Cyclohexanol oder Hexanol). Hierdurch wird die Reaktionszeit entscheidend verkürzt, das Reaktionswasser kann durch Azeotropdestillation ausgekreist werden, und es werden wesentlich höhere Ausbeuten erzielt. Das Fortschreiten der Reaktion kann an der Wasserabspaltung und der CO_2-Entwicklung verfolgt werden. Die Temperatur soll $>$ 150 °C und gegen Ende der Reaktion 160-180 °C betragen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann auf verschiedene Weise, z.B. durch Vakuumdestillation erfolgen, wobei das jeweilige Lösungsmittel im Kreislauf wieder eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Durchführung der Reaktion liefert bei Einsatz verschiedenster Fettamine durchweg gute Resultate. Nach Reaktionszeiten von 6-8 Stunden werden Ausbeuten zwischen 85-95 % d.Th. erzielt. Dieser glatte Verlauf war nicht zu erwarten, da der 2.2'-Dichlordiisopropylether bekanntlich wesentlich reaktionsträger ist als beispielsweise der 2.2'-Dichlordiethylether.

f) Ausführungsbeispiele:

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

4-n-Dodecyl-2.6-dimethylmorpholin

In einem 2 l-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Wasserabscheider mit Rückflußkühler, werden 185,34 g (1 Mol)

Dodecylamin, 205 g (1,2 Mol) 2.2'-Dichlordiisopropylether (techn.) und 500 ml n-Hexanol vorgelegt, unter Rühren 230 g feingepulvertes Kaliumcarbonat zugegeben und die Heizung angestellt. Bei 145-150 °C beginnt die Reaktion unter Entwicklung von Kohlendioxid und Abscheiden von Wasser. Nach 30 Min. sind 50 % des zu erwartenden Reaktionswassers abgeschieden, nach 6 Stdn. ist die Reaktion beendet. Es wird abgesaugt und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Anschließend wird im Feinvakuum destilliert, man erhält 240 g = 85 % d.Th. 4-n-Dodecyl-2.6-dimethylmorpholin, $Kp._{0,1}$ 113 - 116 °C, n_D^{20} 1,4558.

Auf dem gleichen Weg wurden 4-n-Octyl-, 4-n-Decyl-, 4-n-Tetradecyl-, 4-n-Stearyl-, 4-Benzyl- und 4-Cyclohexyl-2.6-dimethylmorpholin hergestellt.

Beispiel 2:

4-Alkyl-2.6-dimethylmorpholin

In einem Rührgefäß werden 855 Tle 2.2'-Dichlordiisopropylether und 850 Tle Kaliumcarbonat in 1670 Tlen Cyclohexanol zum Sieden erhitzt; dann gibt man relativ schnell 740 Tle Fettamingemisch zu, das vorwiegend aus n-Dodecylamin (70-80 %), Decyl- und Tetradecylamin sowie geringen Mengen anderer Amine besteht (mittlere Molmasse ca. 180). Das entstehende Reaktionswasser wird ausgekreist. Wenn nach 6-8 Stdn. die Reaktion beendet ist, läßt man $\leq$ 100 °C abkühlen und gibt dann die zum Lösen des entstandenen Kaliumchlorids erforderliche Menge Wasser zu. Die wäßrige Phase wird abgelassen und das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben. Nach erneuter Phasentrennung erhält man 1100 Tle 4-Alkyl-2.6-dimethylmorpholingemisch (4-Alkyl-2.6-dimethylmorpholingehalt 92-95 %), das ohne weitere Reinigung formuliert wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von langkettigen N-Alkyldimethylmorpholinen durch Umsetzung von Chlorethern mit Fettaminen in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlorether ein bei der Propylenoxid-Herstellung anfallendes 2.2'-Dichlordiisopropylether-Gemisch einsetzt.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem höhersiedenden, mit Wasser nicht mischbarem Alkohol bei einer Temperatur $> 150\ ^{\circ}C$ und in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel durchgeführt wird.