

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



# PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 879 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 213/04  
G 03 C 1/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD 07 D / 321 887 0 (22) 17.11.88 (44) 13.06.91

---

(71) Filmfabrik Wolfen, Puschkinplatz, O - 4440 Wolfen, DE  
(72) Böckelmann, Jürgen, Dipl.-Chem.; Willscher, Ulf, Dipl.-Chem.; Großmann, Norbert, Dr. Dipl.-Chem.; Fanghanel, Egon, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Gragert, Reinhard, Dipl.-Chem.; Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem., DE  
(73) Filmfabrik Wolfen, O - 4440 Wolfen; Technische Hochschule Carl Schorlemmer, O - 4200 Merseburg, DE

---

(54) Verfahren zur Herstellung von Carbamoylpyridiniumverbindungen

---

(55) Pyridinalkylsulfonsäuren; Carbamoylchloride; Lösungsmittel Nitrile; Hilfsbase; Reinheit  
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-pyridiniumverbindungen. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem man auf einfache und besonders wirtschaftliche Weise reine 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonate herstellen kann. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Pyridinalkylsulfonsäuren mit den entsprechenden Carbamoylchloriden in einem Nitril als Lösungsmittel und einer Hilfsbase umsetzt. Die so erhaltenen Produkte zeichnen sich durch hohe Reinheit aus.

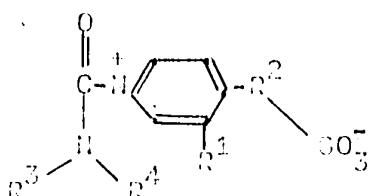
ISSN 0433-6461

5 Seiten

8

**Patentanspruch:**

**Verfahren zur Herstellung von Carbamoyl-pyridyliumverbindungen der allgemeinen Formel**



9

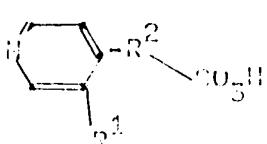
worin

$R^1$  = Wasserstoff, Alkyl, subst. Alkyl, Alkenyl, subst. Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, subst. Aryl und Heterocyclus

$R^2$  = Alkylen, vorzugsweise im Bereich von C1 bis C4

$R^3, R^4$  = Alkyl, Alkylen, Aryl, subst. Aryl oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls subst. Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppe bilden

durch Umsetzung einer Pyridinalkansulfonsäure der allgemeinen Formel



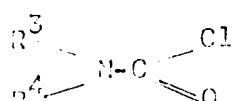
1

worin

$R^1$  = Wasserstoff, Alkyl, subst. Alkyl, Alkenyl, subst. Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, subst. Aryl und Heterocyclus

$R^2$  = Alkylen, vorzugsweise im Bereich von C1 bis C4 bedeuten,

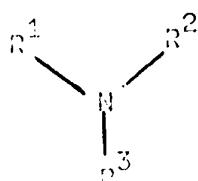
mit einem Carbamoylchlorid der allgemeinen Formel



2

$R^3, R^4$  = gleich oder verschieden  
Alkyl, Aryl, subst. Heterocyclus  
oder

$R^3$  und  $R^4$  zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls subst. Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man in Nitrilen als Lösungsmittel arbeitet und eine Hilfsbase der allgemeinen Formel



3

verwendet, worin

$R^1$  bis  $R^3$  gleich oder verschieden Alkyl, subst. Alkyl, Aryl, subst. Aryl und Cycloalkyl bedeuten.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonaten in reiner Form.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-verbindingen werden bekanntlich durch Umsetzung von Pyridin bzw. eines substituierten Pyridins mit einem Carbamoylhalogenid erhalten (DE 2225230; DE 2439551). Beim Einsatz von Pyridin und N,N-Dialkylcarbamoylchlorid werden z. B. ölige Produkte erhalten (GB 1535809).

Diese öigen Produkte können durch Reinigungsverfahren z. B. Vermischen mit einem unpolaren Lösungsmittel, zu Kristallisation gebracht werden, was eine zusätzliche Arbeitsstufe bedeutet. Es ist auch möglich, Verbindungen dieses Typs in Substanz herzustellen und die öigen Produkte durch Sublimation zu reinigen. In DE 2439551 wird Pyridin in Dimethylformamid in Gegenwart von Natriummethylat-Methanol mit Carbamoylchloriden umgesetzt.

Bei dieser Arbeitsweise werden die Carbamoylverbindungen im Gemisch mit Natriumchlorid erhalten.

Die Ausbeuten an Carbamoyl-pyridylum-verbindingen sind gering, weil Acylpyridylum- also auch Carbamoyl-pyridylum-verbindingen mit Alkoholen oder Aminen heftig reagieren können.

Deshalb ist die Umsetzung in Alkohol, wie sie in Chem. Ber. 40, 1831 (1907) beschrieben ist, nicht zu empfehlen.

Carbamoyl-pyridylumverbindungen zerfallen in Acetonitril in die Ausgangsprodukte Pyridin und Carbamoylchlorid (J. Phys. Chem. 68, 3149 [1964]).

1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-verbindingen werden bevorzugt als Härtungsmittel für Gelatineschichten in Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien verwendet.

Dazu ist es erforderlich, sie in Wasser oder in einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel zu lösen.

Das ist bei öigen Produkten sehr ungünstig.

Auf Grund der deutlichen Beeinflussung der fotografischen Eigenschaften von Silberhalogenidemulsionen durch Chlorid-, Bromid- oder Iodidionen ist es von großem Nachteil, Salze dieser Verbindungen in die fotografische Schicht einzubringen.

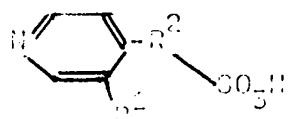
In einigen Patentschriften z. B. CH 596577 wird das Chlorid gegen Tetrafluorborat ausgetauscht, was einen zusätzlichen Aufwand erfordert. Außerdem können Salze auf der Oberfläche der fotografischen Schicht nach dem Trocknen kristallisieren, was äußerst nachteilig für die optische Klarheit der gehärteten fotografischen Materialien ist.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf einfache Weise 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonate herzustellen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonaten aus Pyridinalkylsulfonsäuren und den entsprechenden Carbamoylchloriden zu entwickeln, das mit hoher Effektivität arbeitet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man eine Pyridinalkansulfonsäure der allgemeinen Formel



1

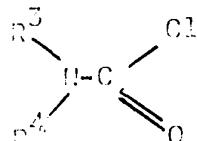
worin

R<sup>1</sup> = Wasserstoff, Alkyl, subst. Alkyl, Alkenyl, subst. Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, subst. Aryl und Heterocyclus

R<sup>2</sup> = Alkenyl, vorzugsweise im Bereich C1 bis C4

bedeuten,

in einem Nitril als Lösungsmittel wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril derart mit einem Carbamoylchlorid der allgemeinen Formel



2

worin

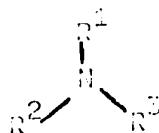
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = gleich oder verschieden

Alkyl, Aryl, subst. Aryl, Heterocyclus oder

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morphinringes erforderliche Atomgruppe bilden

umsetzt, daß das gebildete Produkt in der heißen, Reaktionslösung auskristallisiert und der dadurch entstehende Wärmeüberschuß in ausreichender Weise abgeführt werden kann.

Erfindungsgemäß wird dabei eine Hilfsbase verwendet, die der allgemeinen Formel



3

entspricht und worin

$R^1$  bis  $R^3$  gleich oder verschieden

Alkyl, subst. Alkyl, Aryl, subst. Aryl oder Cycloalkyl, wobei  $R^1$  und  $R^2$  einen carbocyclischen Ring bilden können, bedeuten.

Entgegen der Aussage in J. phys. Chem. 68, 3149 (1964) ist die Umsetzung in Nitrilen ohne Ausbeuteverluste möglich. Da die Hydrochloride der hier verwendeten Hilfsbasen in den jeweiligen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich sind, können diese vom Produkt gut getrennt werden.

Dabei ist es vorteilhaft, das Lösungsmittel mit der Hilfsbase vorzulegen und die Pyridinsulfonsäure unter Röhren zuzugeben. Hierbei fallen die 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylumalkansulfonate in reiner Form und nicht im Gemisch mit Natriumchlorid oder anderen Salzen an wie in der Patentliteratur beschrieben. An die Härtungsmittel werden bezüglich ihrer chemischen Reinheit sehr hohe Anforderungen gestellt, da sich bereits geringste Mengen an Verunreinigungen negativ auf die fotografische Leistungsfähigkeit der Systeme auswirken.

Deshalb ist es besonders günstig, daß hier reine Produkte erhalten werden.

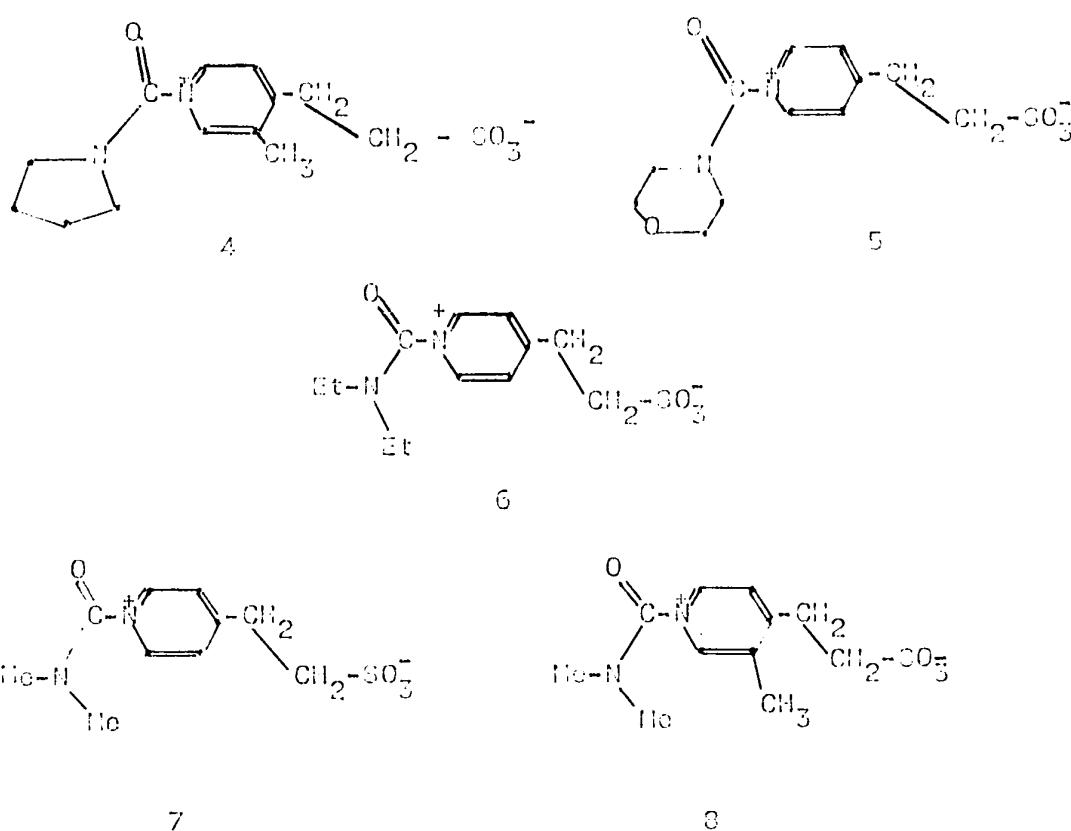
Es sind in allen Fällen weiße, kristalline Substanzen, die sich in Wasser in hoher Konzentration rückstandslos lösen.

Die bei diesem Verfahren eingesetzten Hilfsbasen fallen als Hydrochloride an und können in geeigneter Weise zu den freien Aminen aufgearbeitet werden.

Auch die für die Umsetzung benötigten Lösungsmittel lassen sich nach Destillation und Trocknen wieder einsetzen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können im Vergleich zum Stand der Technik auf einfache Weise bzw. ohne zusätzliche Schritte 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonate hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil ist, daß diese Carbamoylverbindungen rein erhalten werden und nicht wie üblich, im Gemisch mit z.B. Natriumchlorid, so daß sie besonders für die fotografische Industrie geeignet sind.

Die folgende Aufzählung hat beispielhaften Charakter und soll den Umfang der Erfindung nicht einschränken.



#### Ausführungsbeispiele

Die folgenden Herstellungsbeispiele dienen als Erläuterung, stellen jedoch keine Einschränkung dar.

Nach dem Vergleichsbeispiel wurde versucht, das Natriumsalz des 2-(1-Morpholinocarbamoyl-pyrid-4-ylum) ethan-1-sulfonates herzustellen.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Eine Suspension aus 1,04g Natrium in 200ml Methanol wird unter Röhren in eine Mischung von 8,45g p-Pyridinethansulfonsäure und 200ml trockenem DMF getropft.

Anschließend gibt man 7,50g Morphinocarbamoylchlorid tropfenweise zu und läßt die Reaktionslösung über Nacht stehen. Das Produkt wird nun in 650ml Ether ausgefällt und abgesaugt.

Fp.: 143–147°C

Ausb.: 9,63g (60%)

Das Produkt fällt hier als Doppelsalz mit NaCl in einer relativ niedrigen Ausbeute an.

**Beispiel 2**

1,87 g (0,01 mol) Pyridin-4-ethan-2-sulfonsäure werden mit 1,45 ml (0,01 mol) Triethylamin in 10 ml Acetonitril gelöst und am Rückfluß erhitzt.

Anschließend tropft man 1,50 g (0,01 mol) Morphilino-carbamoylchlorid zu.

Nach kurzeitiger Gelbfärbung der Lösung fällt ein weißer Feststoff aus. Diesen saugt man nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß heiß ab und kocht den Filterkuchen nochmals in 15 ml Acetonitril aus.

Fp.: 178–181°C

Ausb.: 2,33 g (77,6%)

Das zwitterionische Produkt fällt in reiner Form in Gestalt nadelförmiger Kristalle an.

**Beispiel 3**

Die Verfahrensweise ist analog Beispiel 2.

Es werden 26,88 g Dimethylaminocarbamoylchlorid und 46,78 g Pyridin-4-ethan-2-sulfonsäure eingesetzt. Kurze Zeit nach dessen Zugabe fällt das Produkt aus und wird heiß abgesaugt.

Nach nochmaligem Auskochen in 100 ml Acetonitril erhält man einen weißen kristallinen Feststoff.

Fp.: 175–178°C

Ausb.: 47,53 g (73,60%)