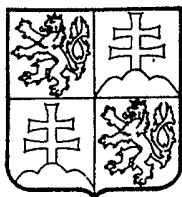


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 845

(21) PV 6427-87.X
(22) Přihlášeno 03 09 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 15 07 91

(11)

(13) B1

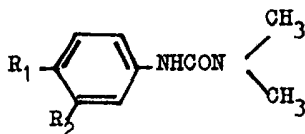
(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 127/17

(75) Autor vynálezu SOPUCH TOMÁŠ ing., LÁZNĚ BOHDANEČ,
LÁSKA JAN ing.,
SÁDLO LUBOŠ ing.,
TOMAN JAROMÍR ing. CSc., PARDUBICE,
FRÖHLICH ALEŠ, ZNOJMO,
VITÁČEK TOMÁŠ ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy derivátů N-aryl-N',N'-dimethyl-
močovin

(57) Řešení se týká způsobu přípravy derivátů N-aryl-N',N'-dimethylmočovin kondenzací dimethylaminu s arylisokyanátem jehož podstata spočívá v tom, že se reakce provádí za přítomnosti báze jako oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu kovů I. a II. skupiny periodické soustavy prvků například sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku, bária, přičemž jejich množství je vztaženo na arylisokyanát.

Vynález se týká způsobu přípravy derivátů N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny obecného vzorce



ve kterém R_1 značí H, Cl, metyl, isopropyl nebo metoxyskupinu a
a R_2 značí H, Cl, metyl

reakcí dimethylaminu s arylisokyanátem v organickém inertním rozpouštědle. Uvedené deriváty N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny se používají samostatně nebo v kombinaci s jinými látkami při výrobě herbicidních přípravků. Ze známých postupů přípravy uvedených derivátů nachází průmyslové uplatnění založené na reakci dimethylaminu s arylisokyanátem. Kvalita použitého arylisokyanátu připraveného obvykle fosgenací arylaminu ovlivňuje však i kvalitu derivátů N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny. Příprava arylisokyanátů se provádí v prostředí organického inertního rozpouštědla, přičemž vznikající reakční odpyny, tj. chlorovodík a nadbytečný fosgen, jsou zachycovány v systému absorpčních kolon. Závěrečnou fází přípravy arylisokyanátů je oddestilování zbytků fosgenu, chlorovodíku a části použitého rozpouštědla.

Konečné produkty - reakční roztoky arylisokyanátů obsahují i přes to fosgen v množství cca 0,05 až 0,4 % a dále v důsledku zpětné absorpce způsobené například netěsností armatur i chlorovodík ve formě karbamoylchloridu. Další látky obsahující chlor, které reagují v dalších výrobních fázích na chlorovodík, se vyskytují v reakčních roztocích arylisokyanátů v důsledku obsahu nečistot ve fosgenu jako například chlor, chloridy kovů vznikající v důsledku koroze použitých materiálů. Přítomnost stopových množství kovů a dalších vedlejších látek v reakčních roztocích arylisokyanátů ovlivňuje i zabarvení roztoků arylisokyanátů a následně i dalších produktů. Přítomnost látek uvolňujících chlor nebo chlorovodík v reakčních roztocích arylisokyanátů způsobuje při následné reakci arylisokyanátů s dimethylaminem vznik dimethylaminhydrochloridu, který je izolován společně se žádaným produktem. Přítomnost dimethylaminhydrochloridu v derivátech N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny je nežádoucí pro jeho toxické a fytotoxické vlastnosti a ovlivnění selektivity výsledného herbicidního přípravku.

Tyto nevýhody řeší postupy přípravy derivátů N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny založené na reakci izolovaného arylisokyanátu s dimethylaminem v prostředí organického inertního rozpouštědla. Izolované arylisokyanáty se připravují z reakčních roztoků arylisokyanátů vakuovou rektifikací s výtěžkem cca 75 až 90 % teorie. Výtěžek arylisokyanátu ve formě reakčního roztoku se pohybuje v rozmezí cca 90 až 98 % teorie. Snížení obsahu dimethylaminhydrochloridu v derivátech N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny lze dosáhnout použitím extrakce vodou ve fázi přípravy N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny nebo ve fázi izolace produktu. Přítomnost vody však zhoršuje krystalickou strukturu produktu, následkem čehož jsou produkty obtížně izolovatelné na odstředivce. Přítomnost vody je nežádoucí i z důvodu vzniku vedlejších látek, například symetrických diarylmočovín. Je popsáno odstranění vedlejších látek, tzv. hydrolyzovatelného chloru z arylisokyanátů pomocí vody nebo ekvimolárního množství kyanamidu sodného za teploty 20 až 40 °C.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup přípravy derivátů N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se reakce arylisokyanátu s dimethylaminem provádí v přítomnosti 0,01 až 25 % základních látek jako oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu kovů I. a II. skupiny periodické soustavy prvků, například sodíku, draslíku, vápníku, hořečiku baria, přičemž jejich množství je vztaženo na arylisokyanát.

Basicke látky se přidávají k reakčnímu roztoku arylisokyanátu nebo k roztoku dimethyl-

aminu. Lze je však i přidat k reakční směsi arylisokyanátu s dimethylaminem. Reakční směs obsahující rozpuštěný derivát N-aryl-N,N'-dimethylmočoviny lze také filtrovat přes vrstvu uvedených látek nebo cirkulovat přes náplň s uvedenou látkou. Reakční směs obsahující rozpuštěný derivát N-aryl-N,N'-dimethylmočoviny se u postupu podle vynálezu zfiltruje nebo lze po ochlazení roztoků izolovat uvedené produkty bez použití filtrace. Výhodou postupu podle vynálezu je odstranění obsahu dimethylaminhydrochloridu z produktů připravených reakcí dimethylaminu s reakčním roztokem arylisokyanátu. Přídavek uvedených látek nezvyšuje obsah vedlejších látek v produktech, zejména symetrických diarylmočovín, umožňuje zkrácení doby destilace ve fázi přípravy arylisokyanátů, a tím zvýšení výtěžnosti celého výrobního řetězce arylamin - arylisokyanát - N-aryl-N,N'-dimethylmočovina. Postupem podle vynálezu je vyloučen vznik anomálních operací, způsobených vyšším obsahem reakčních odplynů, jako fosgenu a chlorovodíku, v důsledku zpětné absorpce do reakčního roztoku arylisokyanátu způsobené například netěsností armatur. V důsledku zpětné absorpce dochází v následujícím reakčním stupni k nedoreagování arylisokyanátu a vzniku vedlejších produktů a dále ke vzniku vyššího obsahu dimethylaminhydrochloridu v produktu. Dále bylo zjištěno, že přídavek uvedených látek má v kombinaci s filtrací roztoku derivátu N-aryl-N,N'-dimethylmočoviny výrazný vliv na odstranění nežádoucích barevných nečistot z produktu. Tento vliv se uplatňuje výrazněji než při použití klerace reakčních směsí s křemelinou nebo aktivním uhlím a navíc při použití uvedených látek je rozpuštěná reakční směs velmi dobře filtrovatelná.

Kromě látek bazického charakteru již uvedených je možno použít i organických solí i když jejich použití je již méně výhodné, protože z nich vznikají organické látky, jejichž přítomnost v organickém rozpouštědle je nežádoucí. Také použití hydrátů solí je možné, ale méně výhodné, protože vázaná voda se vylučuje na stěnách reaktoru a způsobuje technologické problémy, jako například ucpávání potrubí, stabilitní problémy způsobené obsahem vody, zhoršení fyzikálních vlastností produktu při izolaci. Použití hydrátů uvedených látek nevykazuje vliv na snížení obsahu barevných nečistot v produktu.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu uvádíme dále následující příklady provedení.

Příklad 1

Do míchaného reaktoru bylo předloženo 2 000 g reakčního chlorbenzenového roztoku 3-chlor-4-tolylisokyanátu obsahujícího 310 g 3-chlor-4-tolylisokyanátu, 0,24 % fosgenu, 0,11 % 3-chlor-4-tolyl-karbamoylchloridu a po jeho ochlazení na teplotu 0 °C bylo do reaktoru přidáno 8 g práškovitého uhličitanu sodného. Potom bylo k obsahu reaktoru dávkováno při teplotě 0 až 2 °C během 4 hodin 780 g chlorbenzenového roztoku obsahujícího 116 g dimethylaminu. Po nadávkování dimethylaminu byla reakční směs vyhřátá během 2 hodin na teplotu 120 °C, přičemž nadbytečný dimethylamin byl zachycen v kolonce zkrápěné chlorbenzenem. Reakční směs obsahující rozpuštěný produkt byla zfiltrována a filtrát byl za míchání rovnoměrně ochlazen během 3 hodin na teplotu 0 °C. Po izolaci a usušení produktu bylo získáno 345 g N-/3-chlor-4-methylfenyl/-N,N'-dimethylmočoviny s obsahem 99,0 % účinné látky, 0,68 % sym. N,N'-bis-/3-chlor-4-tolyl/-močoviny. Dimethylaminhydrochlorid v produktu prokázán nebyl.

Srovnávací pokus za shodných podmínek ale bez použití uhličitanu sodného poskytl produkt o obsahu 98,4 % účinné látky, 0,65 % sym. N,N'-bis-/3-chlor-4-methylfenyl/-N,N'-dimethylmočoviny a 0,64 % dimethylaminhydrochloridu.

Příklad 2

Postup byl shodný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito 30 g oxidu hořečnatého, byl nadávkován již k roztoku 3-chlor-4-tolylisokyanátu. Bylo získáno 349 g N-/3-chlor-4-methylfenyl/-N,N'-dimethylmočoviny s obsahem 99,1 % účinné látky, 0,49 % sym. N,N'-bis-/3-chlor-4-methyl-fenyl/-močoviny s obsahem dimethylaminhydrochloridu 0,06 %.

Příklad 3

Do míchaného reaktoru bylo nasazeno 2 000 g reakčního chlorbenzenového roztoku obsahujícího 301 g 3-chlor-4-methoxyfenylisokyanátu, 0,12 % fosgenu a stopy 3-chlor-4-methoxy-

fenylkarbamoylchloridu. Po nadávkování 2 g uhličitanu sodného a uzavření reaktoru bylo během 80 minut při teplotě 60 až 100 °C a tlaku 0,18 až 0,22 MPa nadávkováno 90 g kapalného dimethylaminu. Potom byl obsah reaktoru vyhřát na teplotu 130 °C. Nadbytečný dimethylamin byl zachycen v kolonce zkrápěné chlorbenzenem. Reakční směs obsahující rozpuštěný produkt byla zfiltrována a filtrát byl ochlazen rovnoměrně během 3 hodin na teplotu 2 °C. Po izolaci a usušení produktu bylo získáno 353 g N-/3-chlor-4-methoxyfenyl/-N,N'-dimethylmočoviny s obsahem 99,8 % účinné látky a 0,08 % sym. N,N'-bis-/3-chlor-4-methoxyfenyl/-močoviny. Dimethylaminhydrochlorid v produktu prokázán nebyl.

Srovnávací pokus za shodných podmínek ale bez použití Na_2CO_3 poskytl produkt o obsahu 99,5 % účinné látky, 0,10 % sym. N,N'-bis-/3-chlor-4-methoxyfenyl/-močoviny a 0,22 % dimethylaminhydrochloridu.

Příklad 4

Postup byl shodný jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že reakční směs byla po nadávkování dimethylaminu bez filtrace ochlazená na teplotu 0 °C. Bylo získáno 356 g produktu s obsahem 98,8 % účinné látky, s obsahem 0,08 % sym. N,N'-bis-/3-chlor-4-methoxyfenyl/-močoviny a 0,75 % nerozpustného podílu v acetonu. Dimethylaminhydrochlorid v produktu prokázán nebyl.

Příklad 5

Do míchaného reaktoru bylo předloženo 3 000 g reakčního roztoku 3,4-dichlorfenylisokyanátu v xylenu s obsahem 302 g 3,4-dichlorfenylisokyanátu, 0,75 % fosgenu a 4,4 % 3,4-dichlorfenylkarbamoylchloridu. K roztoku isokyanátu byla nadávkována suspenze jemně umletého uhličitanu draselného v 200 g xylenu. Potom bylo k obsahu reaktoru při teplotě 25 až 45 °C a tlaku 0,11 až 0,14 MPa nadávkováno 106 g plynného dimethylaminu. Po vyhřátí reakční směsi na teplotu 110 °C a následné filtraci byl filtrát ochlazen během 5 hodin na teplotu 0 °C. Po izolaci a usušení produktu bylo získáno 487 g produktu o obsahu 99,6 % účinné látky a stopovým obsahem sym. N,N'-bis-/3,4-dichlorfenyl/-močoviny. Dimethylaminhydrochlorid v produktu prokázán nebyl.

U srovnávacího pokusu, kde bylo bez použití uhličitanu draselného 3 000 g téhož roztoku 3,4-dichlorfenylisokyanátu podrobena destilací při refluxním poměru L/D 10/1 na koloně o účinnosti 10 teoretických pater s oddestilováním 500 g xylenu, bylo získáno 463 g produktu s obsahem 99,0 % účinné látky, 0,31 % sym. N,N'-bis-/3,4-dichlorfenyl/-močoviny a obsahem 0,22 % dimethylaminhydrochloridu.

U dalšího srovnávacího pokusu bez použití uhličitanu draselného za shodných podmínek jako v příkladu 5 bylo získáno 492 g produktu s obsahem 90,2 % účinné látky, obsahem dimethylaminhydrochloridu 7,54 a obsahem sym. N,N'-bis-/3,4-dichlorfenyl/-močoviny 0,92 %.

Příklad 6

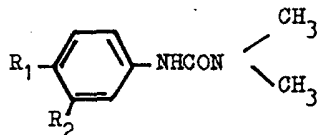
Produkt neobsahující dimethylaminhydrochlorid o obsahu 99,7 % účinné látky byl připraven z reakčního roztoku 4-isopropylfenylisokyanátu s obsahem 0,35 % fosgenu a 0,45 % 4-isopropylfenylkarbamoylchloridu s použitím přídatku kyselého uhličitanu draselného.

Příklad 7

Produkt neobsahující dimethylaminhydrochlorid o obsahu 99,6 % účinné látky byl připraven jako v příkladu 6, ale za použití přídatku hydroxidu barnatého.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy derivátů N-aryl-N',N'-dimethylmočoviny obecného vzorce



kde R_1 značí vodík, halogen, skupinu metyl, isopropyl nebo metoxy a R_2 značí vodík, halogen nebo metylskupinu, reakcí dimethylaminu s arylisokyanátem ve formě reakčního roztoku v organickém inertním rozpouštědle při teplotě -10°C až teplotě varu daného rozpouštědla, tlaku 0,1 až 0,6 MPa, molárním poměru dimethylaminu k arylisokyanátu 0,95 až 1,50, koncentraci roztoku arylisokyanátu 5 až 40 %, vyznačující se tím, že se reakce dimethylaminu s arylisokyanátem provádí za přítomnosti 0,01 až 25 % hmotnostních bázeických látek jako oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu kovů I. a II. skupiny periodické soustavy prvků, například sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku, baria, přičemž jejich množství je vztaženo na arylisokyanát.