

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

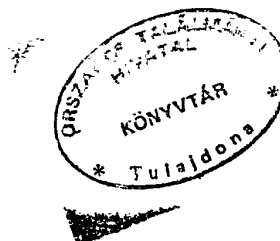
(13)

199111 B

(22) A bejelentés napja: 86.02.10. (21) 542/86
(33) FR:
(32) 85.02.11.
(31) 8502 079

(51) Int.Cl.₅
C 07 C 275/30

(41) (42) A közzététel napja: 1987.07.28.
(45) Megjelent: 1990.01.29.



(72) Feltaláló:
PARRON Jean Claude Caluire, FR

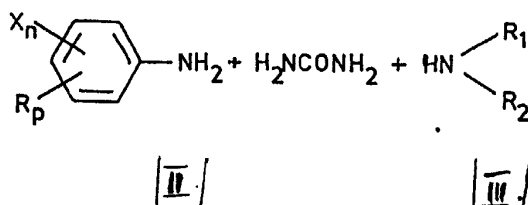
(73) Szabadalmas:
Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, FR

(54) ELJÁRÁS SZUBSZTITUÁLT FENIL-KARBAMIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány értelmében úgy járnak el, hogy (II) általános képletű anilinszármazékot — a képletben
— X jelentése 3- és/vagy 4-helyzetű halogénatom;
— n értéke 0, 1 vagy 2;
— R jelentése a benzolgyűrűn 3- vagy 4-helyzetben elhelyezkedő — adott esetben halogénatommal trisubsztituált —, alkilcsoport vagy alkoxics csoport;
— p értéke 0 vagy 1, azzal a kikötéssel, hogy

n és p összege legfeljebb 2 — az anilinszármazék 1 móljára számítva legalább 1,1 mólnyi mennyiségű karbamiddal, valamint (III) általános képletű szekunder aminnal — a képletben
— R₁ és R₂ jelentése azonos vagy különböző, és mindkettő jelenthet alkilcsoportot — reagáltatnak egyidejűleg, hidroxilcsoportot nem tartalmazó oldószer jelenlétében, 150—230°C hőmérsékleten, és a keletkező ammónia egyidejű eltávolításával.



A találmány tárgya új eljárás szubsztituált N-fenil-karbamidok előállítására.

Ismeretes, hogy egyes, a benzolgyűrűn szubsztituált N-fenil-karbamidokat totális vagy bizonyos növényekre szelektív herbicidekként alkalmaznak. Ilyenek elsősorban az N-(4-klór-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid (monuron), az N-(3,4-diklór-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid (diuron), az N-(4-izopropil-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid (isopturon), az N-(3,4-diklór-fenil)-N'-metil-N'-(n-butil)-karbamid (neburon), az N-(3-klór-4-metil-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid (chlortoluron), az N-(3-klór-4-metoxi-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid (metoxuron), az N-(3-(trifluor-metil)-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid (fluometuron) és az N-(3,4-diklór-fenil)-N'-metil-N'-metoxi-karbamid (linuron).

Mivel ezeket a vegyületeket nagy mennyiségben használják, előállításukhoz ipari eljárásra van szükség. A legelterjedtebben használt eljárás során a megfelelően szubsztituált fenil-izocianátot a megfelelő N,N-diszubsztituált aminnal reagáltatják. Ez az eljárás a kitermelés és a termék tisztasága szempontjából is általában véve elfogadható. A gyártás egyik lépése azonban a megfelelő fenil-izocianát előállítása, amelyet többnyire foszgén és a megfelelő anilin reagáltatásával végeznek. A foszgén agresszív tulajdonságai és mérgező volta miatt ehhez a reakcióhoz olyan felszerelés kell, amely számos biztonsági intézkedést igényel, és komoly beruházásra van szükség. Ezenfelül a szivárgás kockázata még ilyen körülmények között is megvan, és állando fenyegetést jelent a gyártó telepre és a környezetre.

Ennek a hátránynak a kiküszöbölésére javasolták az N-fenil-N',N'-dimetil-karbamidok, a monuron és a diuron előállítására azt az eljárást, amelynek során alkohol vagy fenol jelenlétében reagáltatják a megfelelő anilint karbamiddal, majd a második lépésben a keletkezett terméket gázalmazállapotú dimetil-aminnal kezelik és eltávolítják a képződött ammóniát (2 768 971 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás).

A másik ajánlott eljárás szerint a három reagenst egyidejűleg reagáltatják egymással, de ehhez szükség van egy negyedik reagens, nevezetesen egy aszimmetrikus dimetil-karbamid jelenlétére, és a reakciót olvadákfázisban kell végrehajtani, miáltal 70% körüli kitermelést érnek el, következésképpen az eljárás gazdaságossági szempontból nem megfelelő (193 492 számú szovjet szabadalmi leírás).

Az ebbe a típusba tartozó egyes herbicidek iránti növekvő kereslet kielégítésére igény van olyan eljárásra, amely rendelkezik azzal a kettős előnnyel, hogy nagy tisztaságú terméket eredményez kiváló kitermeléssel, anélkül, hogy a gyártást végző dolgozókat vagy a környezetet veszély fenyegetné.

Felismertük, hogy ezt a kettős célt egy olyan új eljárással érhetjük el, amelynek során nem kell foszgént alkalmazni.

A találmány szerinti új eljárással úgy állítunk elő szubsztituált N-fenil-karbamidokat, hogy a megfelelő anilinszármazékot, az anilinszármazék 1 móljára számítva legalább 1,1 mól alkalmazott karbamidot és a megfelelő szekunder amin egyidejűleg reagáltatjuk hidroxilcsoportot nem tartalmazó oldószeres közegben 150—230°C-on, a keletkező ammónia folyamatos eltávolításával.

Az eljárást az [A] reakcióvázlaton szemléltetjük; a képletekben

— X jelentése 3- és/vagy 4-helyzetű halogénatom- előnyösen klór- vagy brómatom; — n értéke 0, 1 vagy 2;

— R jelentése a benzolgyűrűn 3- vagy 4-helyzetben elhelyezkedő — adott esetben halogénatommal szubsztituált — 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoport;

— p értéke 0 vagy 1, azzal a kikötéssel, hogy n és p összege legfeljebb 2 —;

— R₁ és R₂ jelentése lehet azonos vagy különböző, és mindkettő jelenthet 1—4 szénatomos alkilcsoportot.

A kiindulási anyagként használt anilinszármazék előnyösen p-klór-anilin, 3,4-diklór-anilin, 3-klór-4-metil-anilin, p-izopropil-anilin, 3-klór-4-metoxi-anilin vagy 3-(trifluor-metil)-anilin.

A karbamidot az anilinszármazék 1 móljára számítva legalább 1,1 mólnyi, előnyösen 1,25—2 mólnyi mennyiségben alkalmazzuk.

Az N,N-dialkil-amin képletében előnyösen R₁ és R₂ jelentése egyaránt metilcsoport.

A reakciót olyan oldószeres közegben hajtjuk végre, amelyben hidroxilcsoportot nem tartalmazó szerves oldószer van. Poláris vagy nem poláris oldószereket alkalmazhatunk, például amidokat, így dimetil-formamidot vagy dimetil-acetamidot, ketonokat, így ciklohexanont; alifás szénhidrogéneket, amelyek adott esetben klórozottak is lehetnek; aromás szénhidrogéneket, amelyek adott esetben klórozottak is lehetnek, így toluolt vagy klór-benzolokat, különösképpen monoklór-benzolt, o-diklór-benzolt vagy 1,3,5-triklór-benzolt.

A reagensek koncentrációja az oldószerben tág határok között változhat, például 5—80 tömeg% lehet, és függ az oldhatóságtól, valamint ebből következően a reagensek és az oldószer milyenségétől. Azt tapasztaltuk, hogy 15—60 tömeg% koncentrációval jó eredményeket érhetünk el.

A reakciót 150—230°C, előnyösen 160—225°C hőmérsékletre hevítve hajtjuk végre. Alacsonyabb hőmérsékleten a reakciósebesség nem megfelelő, míg igen nagy hőmérsékleten a körülmények ipari méretekben nehezen ellenőrizhetők és az eljárás kevésbé gazdaságos.

A találmány szerinti eljárás atmoszférikus nyomáson jól végrehajtható. A dialkil-amin parciális nyomásának eredményeképpen fellépő túlnyomás vagy a reakcióhőmérséklet emelésével az elegyben létrehozott belső túlnyomás azonban megrövidítheti a reakcióidőt. A túlnyomás általában 1013 kPa-ig terjedhet.

Az ismertett reakciókörülmények között az ammóniát képződése után azonnal eltávolítjuk.

Az eljárást többször egymás után megismételhetjük úgy, hogy a kapott anyalúgot az eljárás ismétlésénél felhasználjuk.

Példák

1. példa

500 ml-es keverővel és hűtővel felszerelt négynyakú lombikba 54 g (0,4 mól) desztillált p-izopropil-anilint, 36 g (0,6 mól, a sztöchiometrikus mennyiséghez képest 50%-os feleslegnek megfelelő) karbamidot és 200 g o-diklór-benzolt teszünk. Az elegyet felforraljuk (180°C) és 60°C-os dimetil-amint buborékoltatunk át rajta. Körülbelül 6 óra hosszat állni hagyjuk, ezalatt a hőmérséklet 185°C-ra emelkedik. A keletkezett ammóniát azonnal eltávolítjuk. Ezután a melegítést abbahagyjuk és az elegyet hagyjuk 100°C-ra hűlni. A dimetil-amin áramoltatását megszüntetjük (a teljes

hozzáadott mennyiség 195 g) és az elegyet vízfürdőn 20°C-ra hűtjük. A kivált csapadékot szűrjük, leszívjuk és o-diklór-benzollal kétszer mossuk. A csapadékot felvesszük hideg vízben és az oldószert elválasztjuk és visszanyerjük keveréssel 100°C-on végzett regenerálással. Az oldatot ezután 20°C-ra hűtjük és szűrjük, a terméket vízzel mossuk és szárítószekrényben szárítjuk. 61 g száraz terméket kapunk amely 59,2 g (97%-os tisztaság) N-(p-izopropil-fenil)-N',N'-dimetil-karbamidot — op.: 155—156°C — és 0,43 g dikumil-biuretet tartalmaz.

2. példa

Az 1. példában leírttal analóg módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a fenil-karbamid elméleti végső koncentrációját 15 tömeg%-ra állítjuk be, az elegyet 4 óra hosszat tartjuk 180°C-on és a karbamidfelesleget változtatjuk. Az egyszer végrehajtott eljárással kapott termék kitermelését és tisztaságát az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

A karbamid mennyisége a p-izopropil-anilin 1 móljára számítva /mól/	1	1,10	1,25	1,50	2,0
Kitermelés %/	55	57	72	73	69
Az isoproturon tisztasága %/	70	93	94	98	99

A táblázat adataiból világosan látható, hogy ha a karbamidot sztöchiometrikus mennyiségben alkalmazzuk, a terméknek sem a kitermelése, sem a tisztasága nem kielégítő karbamidfeleslegre van szükség ipari szinten is elfogadható körülmények létrehozásához.

3. példa

Az 1. példában leírttal analóg módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az N-(4-izo-

propil-fenil)-karbamid végső elméleti koncentrációját 45 tömeg%-ra állítjuk be, a reakcióelegyet 10 óra hosszat tartjuk 185—188°C-on és a karbamidfelesleget változtatjuk. Az egyszer végrehajtott eljárással kapott termék kitermelését és tisztaságát a 2. táblázat szemlélteti.

2. táblázat

A karbamid mennyisége a p-izopropil-anilin 1 móljára számítva /mól/	1	1,10	1,20	1,30	1,40
Kitermelés %/	60	54,5	57	68,4	55,5
Az isoproturon tisztasága %/	93	96,5	97	98	98,5

4. példa

Az 1. példában leírttal analóg módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az oldószerként használt o-diklór-benzolt ciklohexánnal, illetve dimetil-formamiddal helyettesítjük. A kapott isopturon kitermelése és tisztasága hasonló volt a korábban előállítottakhoz.

5. példa

Az 1. példában leírttal analóg módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a reakciót 180°C-on o-diklór-benzol, illetve 205°C-on 1,3,5-triklór-benzol oldószerben hatjuk végre, és 27 g (0,2 mól) p-izopropil-anilint, valamint 18 g (0,3 mól) karbamidot alkalmazunk; a reagensek koncentrációja a közegben 15%. Ilyen feltételek mellett 205°C-on, illetve 180°C-on a kitermelés 5, illetve 7 óra reakcióidő után kvantitatív.

6. példa

Az 1. példában leírttal analóg módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy p-izopropil-

-anilin helyett ekvimoláris mennyiségű 3,4-diklór-anilint, 3-klór-4-metil-anilint, 3-klór-4-metoxi-anilint vagy 3-(trifluor-metil)-anilint alkalmazunk és egy esetben a dimetil-amint

5 N-metil-N-butil-aminnal helyettesítjük.

Ilyen módon a következő vegyületeket állítottuk elő:

10 N-(3,4-diklór-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid, N-(3,4-diklór-fenil)-N'-metil-N'-(n-butil)-

15 -karbamid, N-(3-klór-4-metil-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid,

15 N-(3-klór-4-metil-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid, N-(3-trifluor-metil)-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid.

20 A 3. táblázatban megadtuk a kiindulási anyagként használt szubsztituált anilint és a dialkil-amint, a reakcióidőt és a kapott szubsztituált fenil-karbamid kitermelését és tisztaságát.

A kapott fenil-karbamid-származékok szerkezetét folyadékkromatográfiával, infravörös és NMR spektroszkópiával igazoltuk.

3. táblázat

Az alkalmazott anilinszármazék /X-anilin/ X jelentése	Az alkalmazott dialkil-amin	Reakció-idő /óra/	Kitermelés /%/	A fenil-karbamid-származék tisztasága /%/	Olvasás-pont /°C/
3,4-diklór	dimetil-amin	6,5	82	99	156
	metil-butyl-amin	11	72*	98	100
3-klór-4-metil	dimetil-amin	6	71	97,5	147
3-klór-4-metoxi	dimetil-amin	7	68	90	127
3-/trifluor-metil/	dimetil-amin	13	76	98	163-164

* A terméket az o-diklór-benzol eltávolításával és a maradékot hexánban felvéve csapjuk ki. A táblázatból világosan látható, hogy a találmány szerinti eljárással a kereskedelemben kapható legfontosabb fenil-karbamid típusú herbicidek ipari körülmények között előállíthatók.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű szubsztituált N-fenil-karbamidok előállítására — a képletben

X jelentése 3- és/vagy 4-helyzetű halogénatom n értéke 0, 1 vagy 2;

R jelentése a benzolgyűrűn 3- vagy 4-helyzetben elhelyezkedő — adott esetben halogénatommal trisubsztituált — 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoport,

p értéke 0 vagy 1, azzal a kikötéssel, hogy n és p összege legfeljebb 2,

R₁ és R₂ jelentése azonos vagy különböző 1—4 szénatomos alkilcsoport —

azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű anilinszármazékot — a képletben X, R, n és p a fenti jelentésű — az anilinszármazék 1 móljára számítva legalább 1,1 mólnyi mennyiségű karbamiddal, valamint 1 mólnyi (III) általános képletű szekunder aminnal — a képletben R₁ és R₂ a fenti — reagáltatunk egyidejűleg, hidroxilcsoporttól mentes szerves oldószer jelenlétében, 150—230°C hőmérsékleten, és a keletkező ammónia egyidejű eltávolításával.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót 160—225°C hőmérsékleten hajtjuk végre.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót klórozott benzolban hajtjuk végre.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a karbamidot az anilinszár-

mazék 1 móljára számítva 1,25—2 mól mennyiségben alkalmazzuk.

5. Az 1—4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan (II) általános képletű anilinszármazékot alkalmazunk, amelynek képletében X jelentése klór-atom, R jelentése és n és p értéke az 1. igénypontban megadott.

6. Az 1—5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan (II) általános képletű anilinszármazékot alkalmazunk, amelynek képletében R jelentése 1—3 szénatomos alkilcsoport, p értéke 1, X jelentése és n értéke az 1. igénypontban megadott.

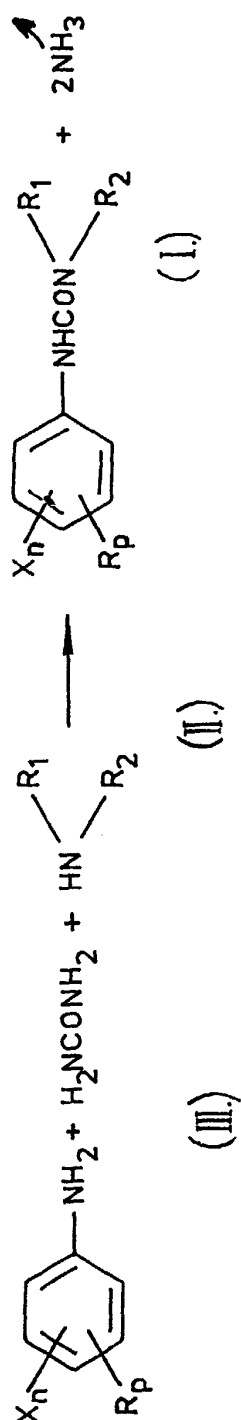
7. Az 1—6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan (III) általános képletű szekunder aminnt alkalmazunk, amelynek képletében R₁ és R₂ metilcsoportot jelent.

8. Az 5—7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan (II) általános képletű anilinszármazékot alkalmazunk, amelynek képletében X jelentése klór-atom, R jelentése és n és p értéke az 1. igénypontban megadott, és olyan (III) általános képletű szekunder aminnt alkalmazunk, amelynek képletében R₁ és R₂ jelentése egyaránt metilcsoport.

9. Az 1—7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan (II) általános képletű anilinszármazékot alkalmazunk, amelynek képletében n értéke 0, p értéke 1, R jelentése 4-helyzetű izopropilcsoport és X jelentése az 1. igénypontban megadott.

1 lap rajz képletekkel

[A]



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 602. Nyomdaipari vállalat, Ungvár