



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1  
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **86 180 B1**

4(51) C 07 C 127/19  
C 07 B 39/00

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

---

(21)	WP C 07 c / 150 741 3	(22)	19.10.70	(45)	25.11.87
				(44)	05.12.71

---

(71) siehe (72)

(72) Dietz, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., Paul-Schreiber-Straße 14, Magdeburg, 3010; Dill, Norbert, Dipl.-Chem.,  
DD

---

**(54) Verfahren zur Herstellung von bromierten Harnstoffderivaten**

---

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffderivaten der Formel B, worin  $R_1$  ein Wasserstoff- oder Halogenatom,  $R_2$  ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe und  $R_3$  eine niedere Alkylgruppe bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß Harnstoffderivate der Formel A, in der die Substitution die o. g. Bedeutung besitzen, mit Brom und Wasserstoffperoxid im molaren Verhältnis 1:0,5 bis 0,55:0,5 bis 0,55 zur Reaktion gebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Wasserstoffperoxid gleichzeitig oder erst nach beendeter Bromzugabe zugesetzt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bromierung von Harnstoffderivaten der allgemeinen Formel A (Formeln siehe Blatt I und II).

Die in p-Stellung bromierten Derivate B, in denen  $R_1 = H$ , Halogen;  $R_2 = H$ , niederes Alkyl- oder Alkoxy;  $R_3 =$  niederes Alkyl bedeuten, besitzen wegen ihrer herbiziden Eigenschaften Bedeutung.

Die Bromierung dieser Harnstoffderivate wird bisher durch Einwirkung von elementarem Brom auf Lösungen der entsprechenden Harnstoffderivate oder durch Reaktion derselben mit einer Brom abgebenden Verbindung im äquimolaren Mengenverhältnis vorgenommen. Der entstehende Bromwasserstoff entweicht dabei mehr oder weniger oder wird durch Zusatz von säurebindenden Mitteln, z. B. Natriumacetat, gebunden. In keinem Falle wird er jedoch direkt für die Reaktion nutzbar gemacht. Diese Nutzbarmachung ist erst als zweiter Reaktionsschritt nach einer mehr oder weniger aufwendigen Aufarbeitung möglich. Im Hinblick auf eine wirtschaftlichere Gestaltung dieser Bromierungsverfahren ist aber eine lohnende und einfache Verwertung des Nebenproduktes Bromwasserstoff von erheblichem Interesse.

Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zu entwickeln, mit dem die Bromierung von Harnstoffderivaten mit hohen Ausbeuten und Reinheiten an Endprodukten vorgenommen werden kann, ohne daß es zu einem Zwangsanfall an Bromiden oder Bromwasserstoff kommt.

Es wurde gefunden, daß Harnstoffderivate der genannten Zusammensetzung sehr leicht und glatt durch Einwirkung von Brom und Wasserstoffperoxid in p-Stellung bromiert werden können. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung I, die sich im Endeffekt aus den Teilgleichungen II und III ergibt. In der Darstellung auf Blatt II bedeuten  $R_1 = H$ , Halogen;  $R_2 = H$ , Alkyl, Alkoxy;  $R_3 =$  Alkyl.

Überraschenderweise ist die Bromierung ohne nennenswerten Überschuß an Wasserstoffperoxid unter milden Bedingungen durchführbar. Ein derart glatter Verlauf dieses neuen Bromierungsverfahrens für Harnstoffderivate war nicht zu erwarten. Es wird also eine annähernd vollständige Ausnutzung des Broms erreicht.

Das Wasserstoffperoxid wird meistens vorgelegt. Es kann aber auch gleichzeitig mit dem Brom zugegeben oder erst nach beendeter Bromzugabe zugefügt werden. Die Wahl der jeweils zweckmäßigen Variante hängt von dem zu bromierenden Harnstoffderivat und den Bedingungen ab. Auch die Wahl des Lösungsmittels ist variierbar. Es können sowohl polare als auch unpolare Lösungsmittel verwendet werden. Bevorzugten Einsatz finden jedoch mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Eisessig oder Dimethylformamid. Sie erlauben eine homogene Reaktion und erleichtern die Aufarbeitung. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 30 und 90°C.

Die Verfahrensprodukte fallen in der Regel in Ausbeuten über 90% d. Th. an. Die Rohprodukte besitzen schon einen hohen Reinheitsgrad, so daß Reinigungsoperationen für die meisten Verwendungszwecke nicht notwendig sind.

**Beispiel 1**

(Formel C)

16,4 g (0,1 mol) N-Phenyl-N'-N'-dimethylharnstoff werden in 100 cm<sup>3</sup> 1,2-Dichlorethan von 45°C unter Rühren gelöst und mit 5,5 g (0,055 mol) 34,4%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die tropfenweise Zugabe von 8,5 g (0,053 mol) Brom erfolgt nun so, daß die Temperatur von 50°C gehalten wird. Man läßt nachrühren und kühlt dann das Reaktionsgemisch für ca. 12 Stunden auf ca. 3°C. Die Rohausbeute an N-(4-Bromphenyl)-N'-N'-dimethylharnstoff beträgt 20,4 g (84% d. Th.). Der Wirkstoffgehalt wurde mit 96% ermittelt. Die Wirkstoffausbeute läßt sich bei dreimaliger Rückführung der durch 1,2-Dichlorethan ergänzten Mutterlauge bei gleicher Qualität auf 88% d. Th. steigern. Die alternative Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation liefert eine ca. 96%ige Ausbeute, wobei die Wirkstoffqualität zwischen 95 und 96% schwankt.

**Beispiel 2**

(Formel C)

16,4 g (0,1 mol) N-Phenyl-N'-N'-dimethylharnstoff werden in 65 cm<sup>3</sup> Eisessig vorgelegt, mit 6,1 g (0,052 mol) 29%igem Wasserstoffperoxid versetzt und auf 40°C erwärmt. Unter Einhaltung des Temperaturbereiches von 40–50°C werden nun bei guter Rührung tropfenweise 8,2 g (0,051 mol) Brom, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, zugegeben. Man läßt nachrühren und gießt dann das Reaktionsgemisch in 200 cm<sup>3</sup> Wasser, wobei ein feinkristalliner N-(4-Bromphenyl)-N'-N'-dimethylharnstoff (Bromuron) erhalten wird. Die Rohausbeute beträgt 22,5 g (92,6% d. Th.) und hat einen AS-Gehalt von ~96%. Der Schmelzpunkt des rohen Produktes liegt bei 163–167°C.

**Beispiel 3**

(Formel D)

18 g (0,1 mol) N-Phenyl-N'-methoxy-N'-methylharnstoff werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 8 g Brom (0,05 mol), gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, bei 30 bis 40°C teilweise bromiert. Anschließend wird bei gleicher Temperatur 8,4 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etwa 20,7%ig (0,102 mol), eingetropft und durch Temperaturerhöhung auf 50°C eine vollständige Bromierung erzielt. Die Ausbeute an rohem N-(4-Bromphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff liegt bei 23 g (88,8% d. Th.), Schmelzpunkt des Rohproduktes 82 bis 92°C. Durch einmalige Umkristallisation aus Cyclohexan wurde ein Produkt vom Schmelzpunkt 90 bis 94°C erhalten.

**Beispiel 4**

(Formel D)

18 g (0,1 mol) N-Phenyl-N'-methoxy-N'-methylharnstoff werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 9,4 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etwa 18,8%ig (0,052 mol), versetzt und durch tropfenweise Zugabe von 8 g Brom (0,05 mol), gelöst und in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, bei einer Temperatur von 50 bis 60°C bromiert. Die Rohausbeute beträgt 23 g (88,8% d. Th.). Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 88 bis 92°C.

**Beispiel 5**

(Formel E)

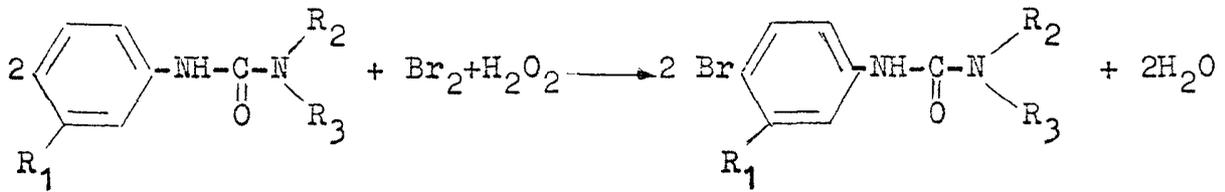
19,9 g (0,1 mol) N-(3-Chlorphenyl)-N' · N'-dimethylharnstoff werden in 90 cm<sup>3</sup> Eisessig von 40°C vorgelegt. Unter gutem Rühren werden nun 6,1 g (0,052 mol) 29%iges Wasserstoffperoxid und 8,2 g (0,051 mol) Brom, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, gleichzeitig so zugetropft, daß die Temperatur von 50°C nicht überschritten wird. Man läßt nachrühren und isoliert den N-(3-Chlor-4-bromphenyl)-N' · N'-dimethylharnstoff durch Eingießen der Reaktionsmischung in 250 cm<sup>3</sup> Wasser. Die lufttrockene Rohausbeute beträgt nach dem Neutralwaschen 25,6 g (92,2% d. Th.). Der Schmelzpunkt liegt bei 161–163°C und erhöht sich bei der Umkristallisation aus Acetonitril auf 164–168,5°C.

**Beispiel 6**

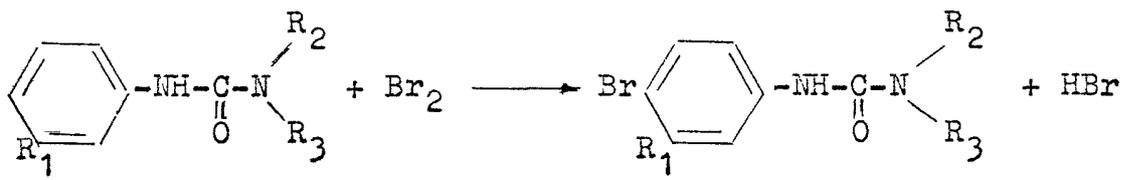
(Formel F)

18,5 g (0,1 mol) N-(3-Chlorphenyl)-3-methylharnstoff werden analog Beispiel 5 bromiert und isoliert. Die Rohausbeute beträgt 22,8 g (86,5% d. Th.). Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 140–148°C, aus Acetonitril umkristallisiert bei 154–156°C.

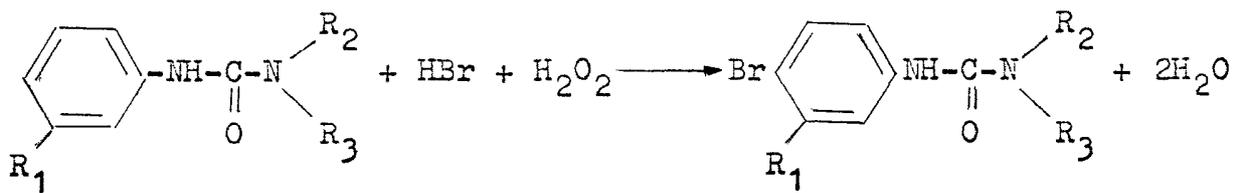
I

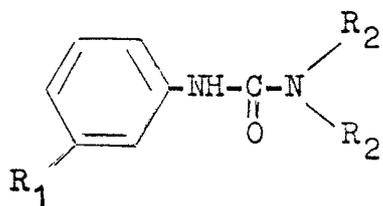


II

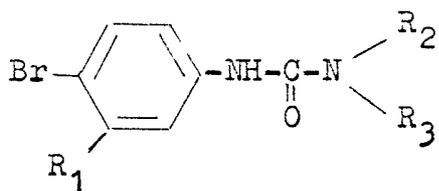


III

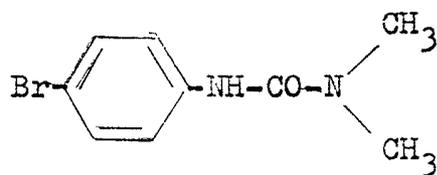




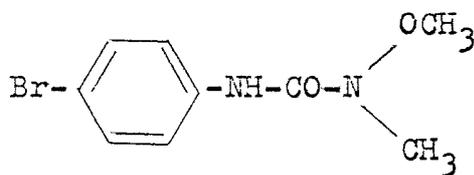
( A )



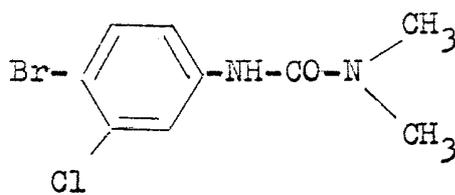
( B )



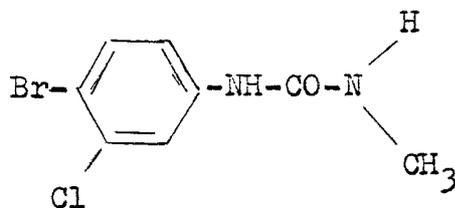
( C )



( D )



( E )



( F )