



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 103/375
C 07 C 102/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



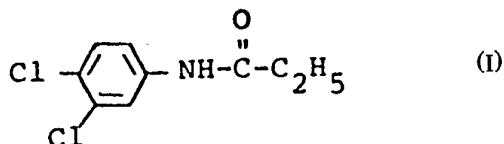
(12) PATENTSCHRIFT A5

625 782

(21) Gesuchsnummer:	1924/77	(73) Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	16.02.1977		
(30) Priorität(en):	20.02.1976 DE 2606855	(72) Erfinder:	Dr. Bertram Anders, Stommeln (DE)
(24) Patent erteilt:	15.10.1981		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.10.1981	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von Propionsäure-3,4-dichloranilid.

(57) Das bekannte Propionsäure-3,4-dichloranilid der Formel

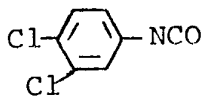


wird erhalten, indem man 3,4-Dichlorphenylisocyanat in Abwesenheit von inerten organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 130°C und 160°C mit Propionsäure umsetzt.

Es ist bereits seit langem bekannt, dass Propionsäure-3,4-dichloranilid beispielsweise wertvolle herbizide Eigenschaften aufweist und insbesondere zur Bekämpfung von Unkraut in Reiskulturen eingesetzt werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Propionsäure-3,4-dichloranilid, dadurch gekennzeichnet, dass man 3,4-Dichlorphenylisocyanat der Formel



in Abwesenheit von inerten organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 130°C und 160°C mit Propionsäure umgesetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 135°C und 160°C durchführt.

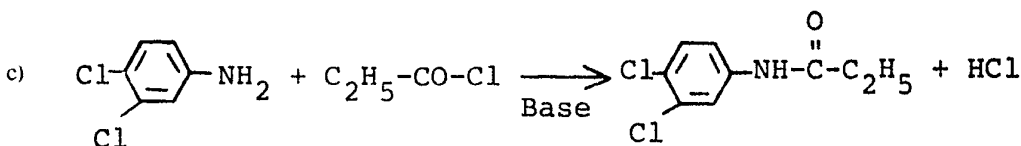
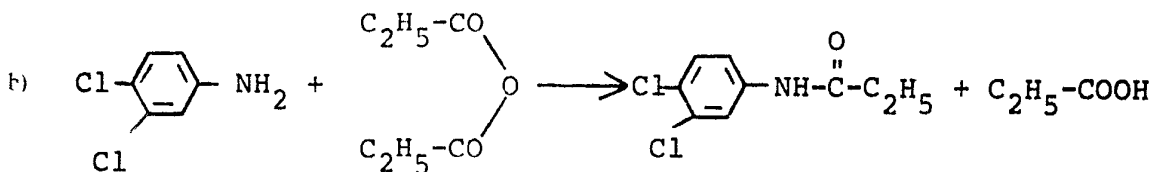
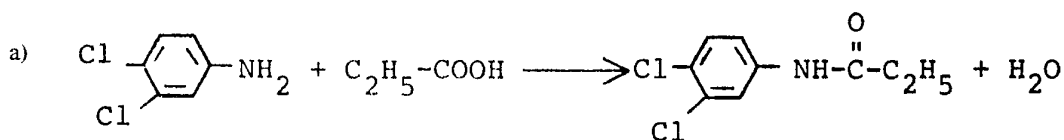
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

net, dass man auf 1 Mol 3,4-Dichlorphenylisocyanat 1 bis 1,1 Mol Propionsäure einsetzt.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung des bekannten Propionsäure-3,4-dichloranilids. Dieser Stoff wird seit längerer Zeit beispielsweise als herbizider Wirkstoff verwendet, insbesondere zur Bekämpfung von Unkraut in Reiskulturen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass man Propionsäure-3,4-dichloranilid erhält, wenn man 3,4-Dichloranilin mit Propionsäure, Propionsäureanhydrid oder Propionsäurechlorid in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels umsetzt (vgl. Britische Patentschrift 903 766). Der Verlauf dieser Reaktionen kann durch die nachstehenden Formelschemata (a)-(c) veranschaulicht werden:

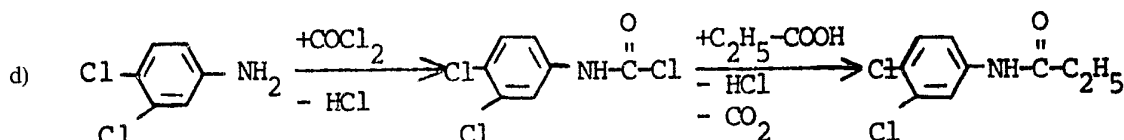


Diese bekannten Verfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf: So wird z.B. für die Umsetzung von 3,4-Dichloranilin mit Propionsäure eine recht lange Reaktionszeit benötigt. Ausserdem wird das Propionsäure-3,4-dichloranilid dabei nur in relativ niedriger Ausbeute erhalten, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass sich ein Teil des thermisch instabilen und autoxidablen 3,4-Dichloranilins unter den erforderlichen verhältnismässig drastischen Reaktionsbedingungen zersetzt. Ferner muss man zur Isolierung des Propionsäure-3,4-dichloranilids zunächst das inerte organische Lösungsmittel sowie überschüssige Propionsäure und Wasser entfernen und dann das Rohprodukt durch Umkristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel von noch anhaftenden Verunreinigungen befreien.

Bei der Umsetzung von 3,4-Dichloranilin mit Propionsäureanhydrid wird das Propionsäure-3,4-dichloranilid zwar in guter Ausbeute erhalten, nachteilig ist jedoch, dass auch in diesem Fall der Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels notwendig ist, damit die exotherme Reaktion gesteuert werden kann. Die Aufarbeitung ist daher ähnlich aufwendig wie bei dem zuvor beschriebenen Verfahren, denn es gilt, das inerte organische Lösungsmittel zusammen mit der während der Umsetzung entstehenden Propionsäure aus dem Reaktionsgemisch abziehen und anschliessend die Propionsäure von dem Lösungsmittel zu trennen. Eine solche Trennung kann z.B. durch fraktionierte Destillation vorgenommen werden, ist aber technisch aufwendig und mit Verlusten an Material verbunden.

Ein Nachteil bei der Herstellung von Propionsäure-3,4-dichloranilid, ausgehend von 3,4-Dichloranilin und Propionsäurechlorid, besteht darin, dass zusätzlich zu dem Lösungsmittel noch ein Säurebindemittel als weiterer Hilfsstoff benötigt wird. Darüber hinaus erfordert auch hier die Isolierung des Reaktionsproduktes einigen Aufwand, da sowohl Lösungsmittel als auch überschüssige Base und im Verlauf der Umsetzung anfallende Salze entfernt werden müssen.

Weiterhin ist es bekannt geworden, Propionsäure-3,4-dichloranilid zu synthetisieren, indem man 3,4-Dichloranilin mit Phosgen in 3,4-Dichlor-phenylcarbamoylchlorid überführt und dieses dann in einem zweiten Schritt mit Propionsäure umsetzt (vgl. Britische Patentschrift 1 063 528).



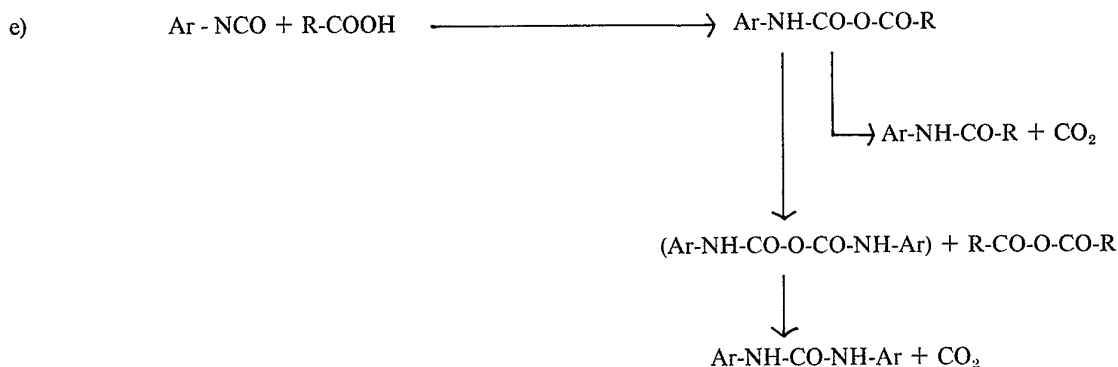
Wenngleich das Propionsäure-3,4-dichloranilid nach dieser Methode in guten Ausbeuten zugänglich ist, so ist das Verfahren dennoch mit mehreren Nachteilen behaftet. Beispielsweise handelt es sich im Gegensatz zu den anderen diskutierten Synthesemethoden um ein zweistufiges Verfahren, was einen relativ hohen technischen Aufwand mit sich bringt. Wie ferner hervorgehoben wird, muss bei der Darstellung des substituierten Phenylcarbamoylchlorids im ersten Reaktionsschritt gegebenenfalls durch Einleiten von Chlorwasserstoff dafür gesorgt werden, dass die Bildung von Isocyanaten verhindert wird. Im übrigen ist bei der Durchführung des Verfahrens der Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels erforderlich. Die Aufarbeitung ist daher eben-

so langwierig wie bei den anderen vorbeschriebenen Methoden zur Darstellung von Propionsäure-3,4-dichloranilid.

Ausserdem ist bereits bekannt, dass man Arylisocyanate mit Carbonsäuren zu Aniliden umsetzen kann (vgl. Chem. Rev. 43, 209-210 [1948]). Das Syntheseprinzip ist allerdings nicht allgemein anwendbar.

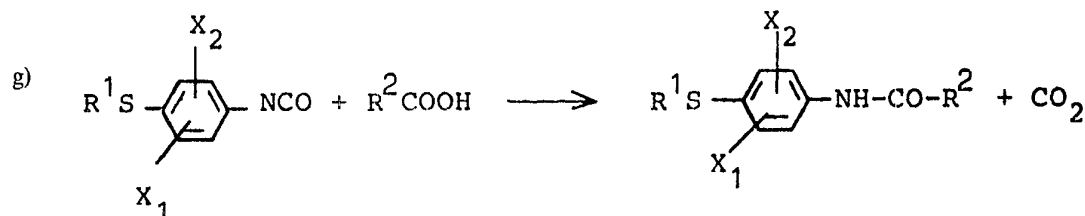
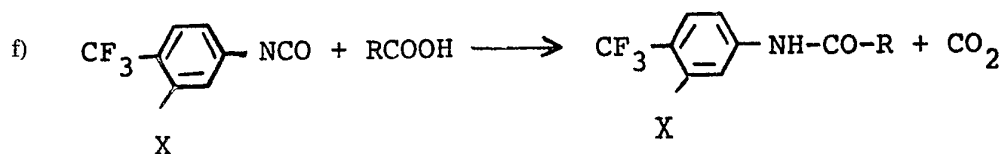
So wird bei der Umsetzung von Arylisocyanaten mit schwachen aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren in der Regel nicht ein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen erhalten (vgl. Chem. Rev. 57, 52 [1957]; Helv. Chim. Acta 17, 931-957 [1934] und J. Amer. Chem. Soc. 75, 2686-2688 [1953]).

Der Verlauf solcher Reaktionen kann durch das nachstehende Formelschema veranschaulicht werden:



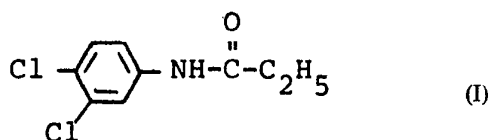
Ar = Aryl

Bekannt ist auch die Darstellung bestimmter substituierter Anilide durch Umsetzung der entsprechenden Anilin-Derivate mit Carbonsäuren (vgl. Deutsche Offenlegungsschriften 1 921 841 und 1 543 612).

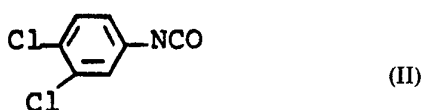


Nachteilig ist, dass bei diesen Umsetzungen jeweils ein inertes Lösungsmittel zugegen sein muss. Dies bedingt, wie bereits mehrfach erwähnt, einen erhöhten Aufwand bei der Isolierung der Reaktionsprodukte. Im übrigen erfordern die Umsetzungen gemäss Gleichungen (f) und (g) relativ lange Reaktionszeiten. Werden diese nicht eingehalten, so liegen die Ausbeuten verhältnismässig niedrig.

Es wurde nun gefunden, dass man das bekannte Propionsäure-3,4-dichloranilid der Formel



erhält, wenn man 3,4-Dichlorphenylisocyanat der Formel



in Abwesenheit von inerten organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 130°C und 160°C mit Propionsäure umgesetzt.

Der einheitliche, glatte Verlauf des erfindungsgemässen Verfahrens ist als äusserst überraschend zu bezeichnen, denn im Hinblick auf den bekannten Stand der Technik war zu erwarten, dass bei der Umsetzung von Propionsäure mit einem Arylisocyanat nicht ein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen entstehen würde (vgl. Chem. Rev. 57, 52 [1957]). Überraschend ist die nahezu ausschliessliche Entstehung des Propionsäure-3,4-dichloranilids vor allem auch deshalb, weil die erfindungsgemässe stark exotherme Reaktion im Gegensatz zu analogen vorbeschriebenen Umsetzungen in Abwesenheit von inerten organischen Lösungsmitteln vorgenommen wird (vgl. Deutsche Offenlegungsschriften 1 921 841 und 1 543 612). Im übrigen war die Durchführbarkeit des erfindungsgemässen Verfahrens aufgrund der technischen Lehre, die der britischen Patentschrift 1 063 528 offenbart ist, keineswegs naheliegend. In der betreffenden Patentschrift wird nämlich darauf hingewiesen, dass bei der Darstellung von substituierten Aniliden aus substituierten Phenylcarbamoylchloriden und Carbonsäuren die Bildung von Isocyanaten vermieden werden muss. Daher war anzunehmen, dass eine derartige Umsetzung zwar mit Phenylcarbamoylchloriden, nicht aber mit den entsprechenden Isocyanaten gelingt. Wie durch das erfindungsgemässe Verfahren gezeigt wurde, eignet sich das 3,4-Dichlorphenylisocyanat jedoch sehr gut für eine solche Umsetzung. Damit konnte also durch das erfindungsgemässe Verfahren ein bestehendes technisches Vorurteil überwunden werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren besitzt eine Reihe von Vorteilen. So wird das Propionsäure-3,4-dichloranilid dabei beispielsweise in extrem hoher Ausbeute und ausgezeichneter Reinheit als gut mahlbares Produkt erhalten. Ferner ist zur Durchführung des Verfahrens in der Regel nur ein geringer apparativer Aufwand und wegen des exothermen Charakters der Reaktion auch nur ein geringer Energieaufwand erforderlich. Weiterhin werden beispielsweise keine inerten organischen Lösungsmittel, Katalysatoren oder andere Zusatzstoffe benötigt. Von besonderem Vorteil ist beispielsweise auch, dass im Zuge der Umsetzung ausser gasförmigem Kohlendioxid keine anderen zwangsläufig anfallenden Produkte entstehen. Dies ist normalerweise vor allem für

eine Durchführung des Verfahrens im technischen Massstab von grosser Bedeutung, denn eine Umweltbelastung durch Schadstoffe ist nicht zu befürchten. Darüber hinaus ist auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches normalerweise völlig problemlos. Das erfindungsgemässe Verfahren stellt somit eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Wie bereits mehrfach erwähnt, wird die erfindungsgemässe Umsetzung in Abwesenheit von inerten organischen Lösungsmitteln, Katalysatoren oder anderen Hilfsstoffen vorgenommen.

Die Reaktionstemperaturen können nur innerhalb eines relativ engen Bereiches variiert werden. Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 130°C und 160°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 135°C und 160°C. Für das Gelingen der Umsetzung ist es beispielsweise von grosser Wichtigkeit, dass die Anfangstemperatur mindestens 130°C beträgt.

Arbeitet man zu Beginn der Umsetzung bei zu tiefen Temperaturen, so entstehen normalerweise unerwünschte Produkte, — unter anderem Harnstoff-Derivate (vgl. Reaktionsschema [e]) —, und das Reaktionsgemisch verfestigt sich. Arbeitet man hingegen bei zu hohen Temperaturen, so besteht im allgemeinen die Gefahr, dass die stark exotherme Reaktion allzu stürmisch und unkontrollierbar verläuft.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man in der Regel auf 1 Mol an 3,4-Dichlorphenylisocyanat 1 bis 1,1 Mol an Propionsäure ein.

Im einzelnen verfährt man bei der Durchführung der erfindungsgemässen Umsetzung im allgemeinen in der folgenden Weise:

In einem mit Rührwerk und Kühler versehenen Reaktionsgefäss erwärmt man Propionsäure unter Rühren auf eine Temperatur zwischen 130°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 135°C und 145°C, und fügt dann ohne zusätzliches Heizen unter weiterem Rühren eine äquimolare Menge oder einen bis zu 10%igen Unterschuss an geschmolzenem 3,4-Dichlorphenylisocyanat mit einer solchen Geschwindigkeit hinzu, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches, — bedingt durch die während der Umsetzung freiwerdende Wärme —, konstant bleibt oder geringfügig steigt. Nach beendeter Zugabe des 3,4-Dichlorphenylisocyanates hält man das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Umsetzung für 1 bis 2 Stunden auf einer Temperatur zwischen 145°C und 160°C. Zur Aufarbeitung destilliert man dann die gegebenenfalls noch vorhandene überschüssige Propionsäure bei einem Druck von 100 bis 10 mm Hg, vorzugsweise 50 bis 10 mm Hg aus dem Reaktionsgemisch heraus. Die wiedergewonnene Propionsäure kann ohne weitere Reinigung erneut eingesetzt werden. Das zurückbleibende, praktisch reine Propionsäure-3,4-dichloranilid kann ohne zusätzliche Reinigung direkt als herbizider Wirkstoff verwendet werden.

Die beschriebene Verfahrensweise kann unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen auch so durchgeführt werden, dass man das 3,4-Dichlorphenylisocyanat vorlegt und die Propionsäure hinzufügt.

Es ist bereits seit langem bekannt, dass Propionsäure-3,4-dichloranilid beispielsweise wertvolle herbizide Eigenschaften aufweist und insbesondere zur Bekämpfung von Unkraut in Reiskulturen eingesetzt werden kann.

Beispiel 1

In einem mit Rührwerk und Kühler versehenen 250 l-Kessel erwärmt man 59,45 kg (0,803 K-mol) Propionsäure unter Rühren auf 136°C und lässt dann ohne zusätzliches Heizen unter weiterem Rühren 150,4 kg (0,8 K-mol) ge-

geschmolzenes 3,4-Dichlorphenylisocyanat innerhalb von 1,5 Stunden zulaufen. Man beobachtet dabei eine starke Gasentwicklung sowie einen Anstieg der Temperatur des Reaktionsgemisches. Nach beendeter Zugabe des 3,4-Dichlorphenylisocyanates liegt die Temperatur bei etwa 150°C. Das Reaktionsgemisch wird zur Vervollständigung der Umsetzung eine Stunde auf einer Temperatur zwischen 145°C und 150°C gehalten. Danach lässt man auf 100°C abkühlen und destilliert dann die noch vorhandene überschüssige Propionsäure bei einem Druck von 16 mm Hg aus dem Reaktionsgemisch heraus. Der Destillationsrückstand, der aus praktisch reinem Propionsäure-3,4-dichloranilid besteht, wird noch im flüssigen Zustand aus dem Reaktionsgefäß abgelassen und abgekühlt. Man erhält auf diese Weise 168 kg (96,6% der Theorie) an Propionsäure-3,4-dichloranilid vom Schmelzpunkt 89-91°C.

Das Produkt kann ohne weitere Reinigung oder sonstige Nachbehandlung direkt als herbizider Wirkstoff verwendet werden.

Beispiel 2

In einem 1-Ltr.-Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler, werden 376 g (2,0 Mol) 3,4-Dichlorphenylisocyanat vorgelegt und auf 140°C erwärmt.

Ohne zusätzliches Heizen werden 155,4 g (2,1 Mol) Propionsäure unter weiterem Rühren innerhalb von 45 Minuten zugetropft. Man beobachtet dabei eine starke Gasentwicklung sowie einen Anstieg der Temperatur des Reaktionsgemisches auf 150°C.

Nach beendeter Zugabe des 3,4-Dichlorphenylisocyanates wird das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Umsetzung noch zwei Stunden bei ca. 145-150°C gehalten.

Danach destilliert man die noch vorhandene überschüssige Propionsäure bei einem Druck von 16 mm Hg aus dem Reaktionsgemisch heraus. Der Destillationsrückstand, der aus praktisch reinem Propionsäure-3,4-dichloranilid besteht, wird noch in flüssigem Zustand aus dem Reaktionskolben abgegossen und abgekühlt. Man erhält auf diese Weise 435 g reines Propionsäure-3,4-dichloranilid vom Schmelzpunkt 88-89°C.

Vergleichs-Beispiel

Darstellung von Propionsäure-3,4-dichloranilid aus 3,4-Dichlorphenylisocyanat und Propionsäure in Gegenwart eines Lösungsmittels:

In eine Lösung von 22,2 g (0,3 Mol) Propionsäure in 300 ml Pyridin werden bei 100°C unter Rühren 56,4 g (0,3 Mol) geschmolzenes 3,4-Dichlorphenylisocyanat innerhalb von 90 Minuten eingetropft. Man beobachtet dabei eine Gasentwicklung. Man erhitzt nach beendeter Zugabe weitere 17,5 Stunden unter Rückfluss und dampft dann unter vermindertem Druck (15 mm Hg) bis zur Trockne ein. Der Destillationsrückstand wird noch im flüssigen Zustand aus dem Reaktionsgefäß abgelassen und abgekühlt. Man erhält auf diese Weise 64 g an bräunlich-weißem, gemäss Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/Chloroform) noch verunreinigten Propionsäure-3,4-dichloranilid vom Schmelzpunkt 76-78°C (trübe). Die geschmolzene Probe ist auch bei 300°C noch trübe.