



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 155/02
C 07 D 295/20



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

633 531

⑳ Gesuchsnummer: 12024/77

㉔ Anmeldungsdatum: 03.10.1977

㉔ Patent erteilt: 15.12.1982

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1982

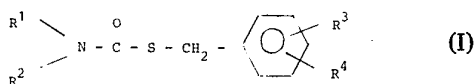
㉔ Inhaber:
Eszakmagyarorszag Vegyiművek, Sajobabony (HU)
Növényvédelmi Kutató Intézet, Budapest II (HU)

㉔ Erfinder:
Dr. Dipl. chem. Barna Bordas, Budapest V (HU)
Dr. Dipl. chem. Karoly Balogh, Miskolc (HU)
Gusztav Gal, Sajoszentpéter (HU)
Dr. Dipl. chem. Jozsefné Grega, Miskolc (HU)
Dr. Dipl. chem. György Matolcsy, Budapest II (HU)
Dipl. chem. Sandor Nagy, Miskolc (HU)
Dr. Dipl.-Ing. Zoltan Pintér, Miskolc (HU)
Nandor Vago, Sajobabony (HU)

㉔ Vertreter:
Prof. Konst. Katzarov S.A., Genève

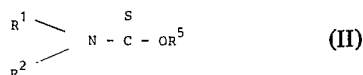
㉔ Verfahren zur Herstellung von substituierten N,N-Dialkyl-thiocarbaminsäure S-benzylester.

㉔ Verfahren zur Herstellung von substituierten N,N-Dialkyl-thiocarbaminsäure-S-benzylester der allgemeinen Formel I

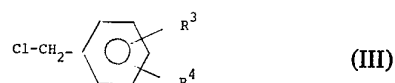


worin

R¹ eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen,
R² Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder eine Cyclohexylgruppe, oder
R¹, R² gemeinsam eine Polymethylengruppe mit 4 - 6 Kohlenstoffatomen bilden können,
R³, R⁴ Wasserstoff, Chlor- oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen jeweils mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei ein Thiocarbaminsäure-O-alkylester der allgemeinen Formel II



worin R⁵ eine Alkylgruppe mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen bedeuten mit einem Benzylchlorid der allgemeinen Formel III

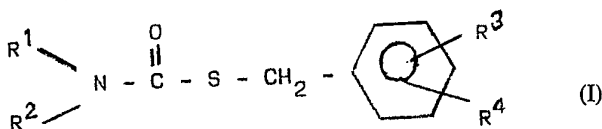


umgesetzt wird.

Die erfindungsgemäss hergestellten substituierten N,N-Dialkyl-thiocarbaminsäure-S-benzylester der Formel I sind bekannte Herbizidwirkstoffe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten N,N-Di-alkyl-thiocarbaminsäure-S-benzylester der allgemeinen Formel I



worin

R¹ eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen,

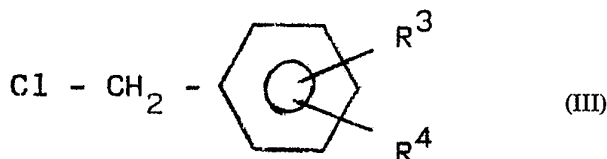
R² eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder eine Cyclohexylgruppe, oder

R¹ und R² gemeinsam eine Polymethylengruppe mit 4-6 Kohlenstoffatomen bilden können,

R³ und R⁴ Wasserstoff, Chlor- oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen jeweils mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass ein Thiocarbaminsäure-O-alkylester der allgemeinen Formel II



worin R¹ und R² die obige Bedeutung haben und R⁵ eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen bedeutet mit einem Benzylchlorid der allgemeinen Formel III

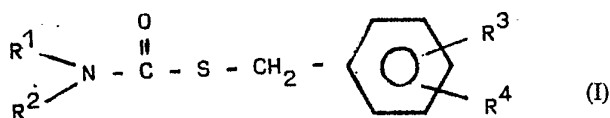


worin R³ und R⁴ die obige Bedeutung haben, umgesetzt wird.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Anwesenheit eines zweiwertigen Metallhalogenidkatalysators ausgeführt wird.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Thiocarbaminsäure-S-benzylester der allgemeinen Formel I



in welchem die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen,

R² eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder eine Cyclohexylgruppe, oder

R¹ und R² gemeinsam eine Polymethylengruppe mit 4-6 Kohlenstoffatomen bilden können,

R³ und R⁴ Wasserstoff, Chlor- oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen jeweils mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

In der Beschreibung besitzen die obigen Substituenten jeweils die angegebene Bedeutung.

Die Thiocarbaminsäure-S-benzylester, die nach der vorliegenden Erfindung mit einer neuen Methode hergestellt werden, sind wohlbekannte und aktive Herbizidwirkstoffe. Die bekannten Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen beruhen auf folgende drei Grundmethoden:

Nach der DOS 2 019 491 und DOS 1 955 892 wird ein entsprechendes Dialkylamin in Abwesenheit eines säurebindenden Mittels mit Phosgen zur Reaktion gebracht und das erhaltene Carbamoylchlorid wird in einem organischen Lösungsmittel unter wasserfreien Bedingungen mit einem Natriumbenzylthiolat, hergestellt aus einem substituierten Benzylthiol und metallischem Natrium, umgesetzt.

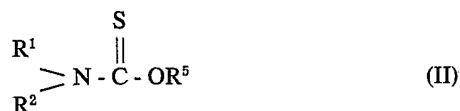
Die zweite Methode ist in der DOS 1 817 662 und in der DOS 2 110 228 ferner in den französischen Patentschriften 1 328 112 und 2 078 728 näher erläutert, indem ein entsprechendes Benzylthiol in einem organischen Lösungsmittel mit einer organischen Base z.B. in Anwesenheit eines Dialkylanilins mit Phosgen reagiert und das erhaltene Benzylthiocarbonylchlorid in Anwesenheit eines säurebindenden Mittels mit einem entsprechenden Amin umgesetzt der gewünschte Thiocarbaminsäure-S-benzylester hergestellt werden kann.

Nach der dritten Methode, dargestellt in der sowjetischen Patentschrift 201 380 und in der französischen Patentschrift 2 078 728, wird in die Lösung eines entsprechenden Dialkylamins unter Kühlung Carbonylsulfid (COS) eingeführt, worauf das Dialkylammoniumsalz der entsprechenden Dialkylthiocarbaminsäure entsteht, das letztere wird mit einem substituierten Benzylchlorid in den gewünschten Thiocarbaminsäure-S-benzylester umgewandelt.

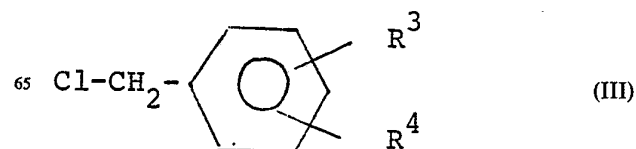
Die angeführten Methoden weisen zahlreiche Mängel auf. Nach den ersten und zweiten Methoden muss man giftiges Phosgengas unter wasserfreien Umständen benutzen. Das Phosgen hydrolysiert jedoch leicht und die sich bildende Salzsäure bedeutet eine schwierige Korrosionsgefahr. Demzufolge muss man strenge Sicherheitsmassnahmen und Umfallschutzmassnahmen einhalten, und noch dazu teure und korrosionsbeständige Vorrichtungen verwenden. Ferner bedarf die Verwendung von grösserer Menge an metallischem Natrium in industriellem Massstab ein geschlossenes technologisches System und eine spezifische Technik. Die dritte Methode ist wegen der umständlichen Herstellung des Carbonylsulfids in der industriellen Praxis nicht verbreitet.

Aufgabe der Erfindung war die Ausarbeitung einer einfachen Methode, die unter günstigeren Umständen vorgenommen werden kann. Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Thiocarbaminsäure-S-benzylester unter sehr vorteilhaften Umständen und mit einer guten Ausbeute hergestellt werden können, falls die entsprechenden Thiocarbaminsäure-O-alkylester mit substituiertem Benzylchlorid umgesetzt werden.

Erfindungsgemäss werden die Thiocarbaminsäure-O-alkylester der allgemeinen Formel II



und die Benzylchloride der allgemeinen Formel III



vorzugsweise in Lösungsmitteln entweder in Anwesenheit oder in Abwesenheit eines zweiwertigen Metallchloridkatalysators, mit oder ohne Aufwärmen umgesetzt. Es bildet sich ein Thiocarbinsäure-S-benzylester der allgemeinen Formel I. In der Formel II bedeutet R^5 eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen. Ohne Anwendung eines Katalysators erfolgt die Umsetzung bei 170°C bis 180°C mit einer ausreichenden Geschwindigkeit. Verwendet man hingegen 3 bis 7% zweiwertiges Metallchlorid als Katalysator, berechnet auf die Gesamtmenge des Reaktionsgemisches, so erfolgt die Umsetzung bereits um 100°C während 2 bis 3 Stunden. Die Umsetzung kann bewerkstelligt werden durch unmittelbare Umsetzung der Reaktionskomponenten oder durch Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels, vorzugsweise Toluol in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Katalysators.

Im Laufe der Umsetzung erfolgt keine merkbare Zersetzung und sind keine Nebenreaktionen, die Reaktionsmischungen sind im allgemeinen blassgelb. Während der Umsetzung wird Alkylchlorid freigesetzt, z.B. das Äthylchlorid, das aus der Reaktionsmischung verdampft. Am Ende der Umsetzung trennt sich aus der Reaktionsmischung ein viskoses Produkt, welches mengenmässig 7 bis 10% der Ausgangsstoffmenge entspricht, das entweder getrennt oder nach dem Ablauf der Umsetzung und Aktivkohlenbehandlung filtriert werden kann. Nach Trennung wäscht man zweckmässig das Rohprodukt oder eine Lösung desselben mit Wasser und das gewaschene Produkt wird getrocknet. Die Reinheit des Rohproduktes, bestimmt mit Gaschromatographie, beträgt im allgemeinen mehr als 90% und ist unmittelbar zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln geeignet. Auf diese Weise kann man die Destillation von hochsiedenden Verbindungen vermeiden.

Stellt man nach der erfindungsgemässen Methode den besten Reisherbizidwirkstoff, den N,N-Diäthyl-thiocarbinsäure-S-(4-chlorbenzyl)-ester her, so erhält man das Rohprodukt in einer 97%igen Reinheit und dies entspricht aufgrund des Gewichtes des Produktes einer 88%igen Ausbeute. Nach den bekannten Verfahren wurde dieselbe Verbindung mit einer Ausbeute von 78 bis 79,5% hergestellt (DOS 2 019 491 und 1 817 662).

Führt man die Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel z.B. in Toluol aus, so erhält man das gewünschte Produkt durch einfache Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Reinigung mit Aktivkohle, Filtrierung, Waschen mit Wasser und Trocknen) unmittelbar in Form eines Konzentrats, welches als Pflanzenschutzmittel dienen kann.

Die nach der Erfindung als Ausgangsstoffe verwendete substituierte Thiocarbinsäure-O-alkylester sind bekannte Verbindungen. Die Herstellung der Ausgangsstoffe ist z.B. in der US Patentschrift Nr. 3 224 863 näher erläutert.

Im erfindungsgemässen Verfahren geht man von substituierten Benzylchloriden aus, während die in den bekannten Verfahren verwendeten Ausgangsstoffe, die Benzylthiole, aus den entsprechenden Benzylchloriden hergestellt werden müssen.

Die Erfindung ermöglicht die meisten Nachteile der bekannten Methoden zu überwinden. Das erfindungsgemässe Verfahren benötigt kein Phosgen (Carbonylchlorid), es tauchen keine Korrosionsprobleme wegen der Bildung von Salzsäure auf, es erübrigen sich die sonst notwendigen sicherheitstechnischen Massnahmen und die Verwendung der entsprechenden kostspieligen Vorrichtungen, wobei das erfindungsgemässe Verfahren unter milden Bedingungen vollzogen werden kann. Dadurch wird die Technologie vereinfacht und es vermindern sich die Investitions- und Inbetriebhaltungskosten.

Die Ausbeute des erfindungsgemässen Verfahrens beläuft sich auf 80 bis 90%. Die Ausbeute der bekannten Verfahren schwankt nach den bekannten Patentschriften zwischen 78 und 98%. Demgemäss ist in einzelnen Fällen die Ausbeute der bekannten Verfahren, in anderen Fällen jedoch die des erfindungsgemässen Verfahrens höher. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren ergeben sich jedoch andere Vorteile, die die Durchführung bedeutend erleichtern.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

N,N-Diäthyl-thiocarbinsäure-S-(4-chlor-benzyl)-ester

80,5 g (0,5 Mol) N,N-Diäthyl-thiocarbinsäure-O-äthylester wird in 170 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird mit 80,5 g (0,5 Mol) 4-Chlor-benzylchlorid und 7,5 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Während der Reaktion entweicht Äthylchlorid unter kräftigem Sieden aus der Reaktionsmischung. 10 Minuten vor Ende des Siedens wird dem Gemisch 6 g Aktivkohle zugegeben, das Reaktionsgemisch gekühlt und filtriert. Das Toluol wird, mit einem Wasserbad auf 80°C gehalten, vakuumdestilliert. Es werden 117,5 g blassgelbes Öl erhalten. Die Reinheit dieses Produktes gemäss gaschromatographischer Untersuchung beträgt 97%. Ausbeute 91%. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt beläuft sich auf 88%. Das Rohprodukt wird mit Vakuumdestillation gereinigt. Menge der Hauptfraktion: 10,98 g, Ausbeute 86%. Siedepunkt bei 2 torr 150°C bis 152°C.

Beispiel 2

N,N-Diäthyl-thiocarbinsäure-S-benzylester

32,2 g (0,2 Mol) N,N-Diäthyl-thiocarbinsäure-O-äthylester und 38,0 g (34,4 ml, 0,3 Mol) Benzylchlorid wird unter Rückfluss 2 Stunden gekocht. Das sich bildende Äthylchlorid entweicht unter kräftigem Sieden. Das Reaktionsgemisch wird in Wasserstrahlvakuum destilliert und der Benzylchloridüberschuss zurückgewonnen. Nach destillieren des Destillationsrückstandes erhält man 38,4 g Titelverbindung. Ausbeute 86%. Siedepunkt bei 1,5 torr, 132-134%.

Beispiel 3

N,N-Dipropyl-thiocarbinsäure-S-benzylester

75,6 g (0,4 Mol) N,N-Dipropyl-thiocarbinsäure-O-äthylester wird in 100 ml Toluol gelöst. Der Lösung werden 52,5 g (0,4 Mol) Benzylchlorid und 2,5 g wasserfreies Zinkchlorid zugegeben und das Gemisch unter Rückfluss 3 Stunden gekocht. Demnach wird das Gemisch mit 3 g Aktivkohle behandelt, filtriert, das Filtrat zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft und der Rückstand bei 2 torr und 128 bis 130°C abdestilliert. Man erhält 77,2 g Titelverbindung. Ausbeute 77%.

Beispiel 4

N,N-Pentamethylen-thiocarbinsäure-benzylester

Zu einer Lösung von 51,9 g (0,3 Mol) N,N-Pentamethylen-thiocarbinsäure-O-äthylester in 140 ml Toluol werden 38,0 g (34,4 ml, 0,3 Mol) Benzylchlorid und 6 g Zinkchlorid zugegeben und das Gemisch unter Rückfluss 3 Stunden gekocht. Am Ende des Kochens wird dem Gemisch 5 g Aktivkohle zugegeben, sodann filtriert, das Filtrat zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsul-

fat getrocknet und eingedampft. Der Destillationsrückstand wird bei 2 torr und 131-134°C destilliert. Man erhält 57,1 g Titelverbindung und Ausbeute 81 %.

Beispiel 5

N,N-Diäthyl-thiocarbaminsäure-S-(4-chlorbenzyl)-ester

64,6 g (0,4 Mol) N,N-Diäthyl-thiocarbaminsäure-O-äthylester wird in 120 ml Toluol gelöst und die Lösung mit 64,4 g (0,4 Mol) 4-Chlor-benzylchlorid und 4,5 g zweiwertigem Eisenchlorid versetzt.

Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, nach dem Kochen wird das Gemisch mit 5 g Aktivkohle behandelt und filtriert. Das Toluol wird mit einem Wasserbad auf 80°C gehalten abdestilliert. Man erhält 72,4 g gelblich-braunes Öl, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Das Gewicht der Hauptfraktion ist 70,0 g. Ausbeute 68 %. Siedepunkt bei 2 torr 150-152°C.

Beispiel 6

Man wiederholt das Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass als Katalysator 4,5 g zweiwertiges Kupferchlorid dem Gemisch zugegeben wird, die Menge der Hauptfraktion, nach Vakuumdestillation des Lösungsmittels beträgt 76,3 g. Ausbeute 75 %.

Beispiel 7

Man verfährt identisch mit Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass als Katalysator 4,0 g zweiwertiges Zinkchlorid verwendet wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und die Menge der Hauptfraktion bei der Destillation des Rückstandes ist 67,8 g. Ausbeute 66,5 %.

Beispiel 8

Man verfährt identisch mit Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass als Katalysator 5,0 g Bariumchlorid verwendet wird. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und die Menge der Hauptfraktion bei der Destillation des Rückstandes ist 61,2 g. Ausbeute 60 %.

Beispiel 9

N,N-Dialkyl-thiocarbaminsäure-S-(4-chlorbenzyl)-ester

In einem Rundkolben versehen mit einem Rückflusskühler und Thermometer werden 80,5 g (0,5 Mol) N,N-Diäthyl-thiocarbaminsäure-O-äthylester unter 80,5 g (0,5 Mol) 4-Chlorbenzylchlorid vorbereitet. Diesem Gemisch wird 1,6 g wasserfreies Cadmiumchlorid zugesetzt und das Gemisch eine Stunde bei 120-130°C gehalten. Das sich während der Umsetzung entweichende Äthylchlorid siedet kräftig aus dem Reaktionsgemisch. Am Ende der Umsetzung wird das Cadmiumchlorid filtriert. Das gewonnene Rohprodukt ist ein blassgelbes Öl. Das Gewicht beträgt 122,8 g. Ausbeute 96 %.