

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67756

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.XII.1968 (P 130 671)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 16.VII.1973

Kl. 12o,17/03

MKP C07c 127/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Czerwiński, Barbara Witek, Julian Jędraski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania pochodnych aryloalkilomocznika

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych aryloalkilomocznika o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy ewentualnie podstawiony jednym, dwoma lub trzema atomami chlorowca, jedną, dwoma lub trzema grupami alkilowymi, alkoksylowymi lub nitrowymi występującymi w pierścieniu osobne lub w kombinacji, R oznacza grupę metylową, R' — wodór lub grupę metylową.

Niektóre związki tego typu jak np. N-fenylo-N,N'-dwumetylomocznik, N-4-chlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik, N-3,4-dwuchlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik — znane są jako substancje chwastobójcze. Związki te w postaci zawiesin, granulatów lub emulsji stosuje się do zwalczania chwastów w różnych uprawach, na torach kolejowych, placach, drogach, w zbiornikach wodnych itp.

Ich odpowiedniki, pochodne N-arylo-N'-metylomocznika są również substancjami chwastobójczymi, a także mogą być używane jako półprodukty do otrzymywania innych substancji biologicznie czynnych.

Znany jest sposób wytwarzania aryloalkilomoczników przez aminowanie aryloizocyjanianów aminami alifatycznymi. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2655445 reakcję aryloizocyjanianu prowadzi się w środowisku dioksanu w temperaturze 20—30°C wkraplając odpowiednią aminę, po czym otrzymany produkt wyodrębnia się przez rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej wodą i odfiltrowanie. W ten sposób otrzymuje się N-3,4-dwuchlorofenylo-dwumetylomocznik o tempe-

2

raturze topnienia 153—154°C, N-4-chlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik o temperaturze topnienia 170,5 — 171,2°C. W opisie patentowym nie podano wydajności i stopnia czystości uzyskanych produktów.

Według podobnego sposobu (J. Chinese Chem. Soc., Ser II, 2, 129-31/1955) 4-chlorofenyloizocyjanian rozpuszczony w chlorobenzenie poddaje się działaniu dwumetyloaminy w temperaturze 8°C, a następnie oddestylowuje z całości chlorobenzen otrzymując N-4-chlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik o temperaturze topnienia 160—170°C (po przekrystalizowaniu z dwuchloroetanu) o czystości 86,7%. W opisie nie podano wydajności reakcji.

Ze względu na wysokie koszty aryloizocyjanianów pożądane jest uzyskiwanie jak najwyższych wydajności reakcji, w których substratem są te izocyjaniany, a także jak najlepszej jakości produktów, gdyż tylko aryloalkilomoczniki są substancjami aktywnymi. Powstające w trakcie reakcji jako zanieczyszczenia pochodne symetrycznego N,N-dwuarylomocznika — nie są substancjami biologicznie aktywnymi i tworzą się w wyniku ubocznych reakcji aryloizocyjanianów lub w reakcji rozkładu tych izocyjanianów. Tworzenie się produktów ubocznych objawia się w pierwszym rzędzie obniżeniem temperatury topnienia produktu.

Wiadomo, że aryloizocyjaniany ulegają rozkładowi pod wpływem wilgoci i tworzą się pochodne symetrycznego N,N-dwufenylo-mocznika (Ber. 44, 3475/1911) i Helv. Chim. Acta 21, 1100 (1938).

Aryloizocyjaniany wrażliwe są również na działanie

środków kwaśnych lub alkalicznych, w których rozkładają się z utworzeniem wymienionych pochodnych dwufenylomocznika, przy czym szybkość tego rozkładu wzrasta ze wzrostem temperatury.

W reakcji aminowania wydzielają się duże ilości ciepła, co utrudnia prawidłowy przebieg procesu. Wiadomo także, że same aryloalkilomoczniki w podwyższonych temperaturach (szczególnie powyżej 100°C) ulegają rozkładowi, przy czym tworzą się również pochodne symetrycznego N',N-dwufenylomocznika.

Stwierdzono, że pochodne aryloalkilomocznika o wysokiej czystości otrzymuje się z wysokimi wydajnościami, gdy reakcję aminowania aryloizocyjanianów aminami prowadzi się sposobem ciągłym w aparaturze składającej się z szeregowo połączonych reaktorów, w których warunki stężenia substratów, temperatury i pH środowiska zmieniają się przy przejściu z jednego reaktora do następnego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się pochodne aryloalkilomocznika o wzorze ogólnym podanym na rysunku w którym Ar oznacza pierścień benzenowy ewentualnie podstawiony jednym, dwoma lub trzema atomami chlorowca, jedną, dwoma lub trzema grupami alkilowymi, alkoksyłowymi lub nitrowymi występującymi w pierścieniu osobno lub w kombinacji, R oznacza grupę metylową, R' — wodór lub grupę metylową w reakcji odpowiednich arylomonoizocyjanianów z dwumetyloaminą lub metyloaminą w środowisku rozpuszczalnika, prowadząc reakcję w sposób ciągły w szeregowym układzie dwóch lub więcej reaktorów, wprowadzając w przeciwnym kierunku do roztworu aryloizocyjanianu o stężeniu 5—50% w takim rozpuszczalniku, w którym dobrze rozpuszcza się arylomonoizocyjanian, a aryloalkilomocznik rozpuszcza się trudno, gazową aminę w nadmiarze w stosunku do aryloizocyjanianu, przy czym reakcję prowadzi się utrzymując w pierwszym reaktorze, do którego doprowadza się świeży aryloizocyjanian, temperaturę — 10°C — +20°C i pH poniżej 7, zaś w kolejnych reaktorach temperaturę i pH roztworu stopniowo podnosi się tak, aby w ostatnim reaktorze proces przebiegał w temperaturze 20—50°C przy pH = 7—10, po czym odprowadza się z ostatniego reaktora mieszaninę poreakcyjną z której wydziela się aryloalkilomocznik w znany sposób.

Aparatura powinna składać się z co najmniej dwóch reaktorów. Korzystniej jest zestawić ją z większej ilości reaktorów, co ułatwia proces odbierania ciepła i utrzymania temperatury reakcji na żądanym poziomie. Jeżeli reakcję prowadzi się w układzie zawierającym więcej niż dwa reaktory w pierwszym z nich utrzymuje się temperaturę —10 +20°C i pH 2—3, gdy zaś układ składa się tylko z dwóch reaktorów to w pierwszym temperaturę utrzymuje się na tym samym wyżej wskazanym poziomie, a pH jest wyższe od 2, a niższe od 7.

Reaktory połączone są w ten sposób, że roztwór aryloizocyjanianu wraz z produktem odprowadza się z jednego reaktora i wprowadza w środek następnego pod lustro cieczy. Aminę gazową wprowadza się bełkotką do jednego reaktora, a dalej jej nadmiar odprowadza się z górnej części reaktora i ponownie wprowadza bełkotką do poprzedniego.

Przykładowo w układzie składającym się z trzech reaktorów świeży aryloizocyjanian w pierwszym reak-

torze styka się z tą ilością aminy, która przeszła już przez pozostałe reaktory i nie została zużyta w reakcji. Dzięki temu efekt cieplny reakcji jest znikomy, a niska temperatura zabezpiecza aryloizocyjanian przed rozkładem mimo, że środowisko jest zdecydowanie kwaśne (np. pH = 2—3). Niska temperatura sprzyja także pochłanianiu aminy.

W reaktorze drugim roztwór aryloizocyjanianu o temperaturze poniżej 20° zawierający już część produktu styka się z aminą o wyższym stężeniu uchodzącą z dalszego reaktora. Wówczas reakcja ulega przyspieszeniu, wydzielają się większe ilości ciepła i zwiększa się stężenie produktu, a zmniejsza stężenie aryloizocyjanianu. Podwyższa się również temperatura i pH. Ciepło reakcji odbierane jest zewnętrznym czynnikiem chłodzącym, a także dodatkowo przez roztwór aryloizocyjanianu wprowadzany z poprzedniego reaktora o temperaturze poniżej 20°C. Procesy uboczne w dalszym ciągu są zahamowane przez niską temperaturę i zmianę środowiska dzięki podwyższeniu pH. Do trzeciego reaktora wprowadza się świeżą aminę w postaci gazowej, w dużym nadmiarze w stosunku do obecnego w tym reaktorze aryloizocyjanianu. Następuje wtedy znaczne przyspieszenie reakcji aminowania i pozostały aryloizocyjanian natychmiast przereagowuje tworząc produkt. Zakres pH 7—10 w tym reaktorze gwarantuje całkowitą stopień przereagowania aryloizocyjanianu. Przy tej wartości pH masę reakcyjną zawierającą tylko produkt i część rozpuszczonej aminy odprowadza się na zewnątrz do dalszej przeróbki. Podwyższona temperatura w tym reaktorze nie wpływa na przebieg reakcji ubocznych ze względu na duży nadmiar aminy w stosunku do aryloizocyjanianu, dzięki czemu przebiega tylko reakcja główna. Dodatkowo poprawiają sytuację umiarkowane warunki pH. Ciepło w dalszym ciągu odbiera się czynnikiem zewnętrznym i dodatkowo przez masę reakcyjną z poprzedniego reaktora.

Podwyższona temperatura wynosząca w ostatnim reaktorze 20—50°C wpływa korzystnie na tworzenie się drobnych kryształów produktu, co ułatwia wyprowadzanie masy reakcyjnej na zewnątrz. We wszystkich przypadkach korzystne jest mieszanie masy reakcyjnej w sposób mechaniczny.

Prowadzenie reakcji aminowania tym sposobem odznacza się dużą elastycznością, pozwalającą na absolutne panowanie nad temperaturą, która może być utrzymywana praktycznie na żądanym poziomie, co decyduje o prawidłowym przebiegu procesu. W poszczególnych reaktorach wydzielają się kolejne porcje ciepła, które łatwo jest odprowadzić nie zmniejszając szybkości reakcji. Dzięki temu w sumie reakcję można prowadzić bardzo szybko zapewniając wysoką wydajność procesu w czasie.

Stosowanie zróżnicowanych temperatur zdecydowanie korzystnie wpływa na ilość zużywanej w czasie reakcji aminy alifatycznej. Wyższa temperatura w trzecim reaktorze sprzyja szybkiemu uchodzeniu nadmiaru aminy do poprzedniego reaktora. Dzięki temu tylko niewielkie ilości aminy pozostają rozpuszczone w masie reakcyjnej. W pozostałych reaktorach niższe temperatury sprzyjają zatrzymywaniu większych ilości aminy ze względu na wzrost rozpuszczalności. W pierwszym reaktorze resztki aminy całkowicie absorbują się w roztworze i ulegają reakcji. W ten sposób całkowita ilość aminy po-

zostająca w reaktorach ulega reakcji. Poprawia to ekonomikę procesu i wpływa na polepszenie warunków bezpieczeństwa pracy.

Ważnym czynnikiem prawidłowego przeprowadzenia procesu jest stosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika. Stwierdzono, że najwłaściwszy jest taki rozpuszczalnik, w którym dobrze rozpuszcza się aryloizocyjanian, a aryloalkilomocznik rozpuszcza się trudno. Dzięki temu możliwe jest stosowanie roztworów aryloizocyjanianu w szerokim zakresie stężeń tj. od 5 do 50% praktycznie bez strat produktu.

Takimi rozpuszczalnikami mogą być węglowodory aromatyczne, chlorowcopochodne i eter, np.: chlorobenzen, toluen, benzen, chlorek etylenu, eter, trójchloroetylen.

Zasadę opisanego procesu dokładniej ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Syntezę wykonuje się w zestawie, składającym się z trzech hermetycznych reaktorów połączonych szeregowo o pojemności 2000 ml każdy. Reaktory zaopatrzone są w mieszadła, bełkotki, przewody do odprowadzenia dwumetyloaminy (górą) i odprowadzenia masy reakcyjnej (dołem). Masę reakcyjną odprowadza się z każdego reaktora z żadaną szybkością dołem i wprowadza do następnego pod lustro cieczy. Wprowadza się do drugiego i trzeciego reaktora po 1000 g 20,5% roztworu 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu w chlorobenzenie, a do pierwszego reaktora 2000 g roztworu 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu, który doprowadza się stale z wkraplacza.

Pierwszy reaktor w tym przypadku, służy jako dozownik z odwiertzeniem. Po uruchomieniu mieszadeł ustala się w pierwszym reaktorze temperaturę -10°C , w drugim do 10°C , a w trzecim reaktorze $+20^{\circ}\text{C}$.

Dwumetyloaminę gazową po przejściu przez odpowiedni zestaw płuczek wprowadza się bełkotkę do trzeciego reaktora, w którym podczas reakcji utrzymuje się temperaturę $20-40^{\circ}\text{C}$. 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanian w trzecim reaktorze reaguje z doprowadzoną dwumetyloaminę przy czym wytrąca się osad N-3,4-dwuchlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznika. Nadmiar dwumetyloaminy wydostaje się górą trzeciego reaktora i przechodzi przez bełkotkę do drugiego reaktora nasycając znajdujący się tam chlorobenzenowy roztwór 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu.

Z chwilą osiągnięcia w masie reakcyjnej w trzecim reaktorze pH 8-10 rozpoczyna się odbieranie w sposób ciągły powstałej zawiesiny produktu w chlorobenzenie do hermetycznego naczynia z mieszadłem ochładzając jednocześnie jego zawartość do temperatury 0°C . Zawartość pierwszego reaktora o pH -3 i temperaturze -10°C uzupełniana jest w sposób ciągły roztworem 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu, który nasycany jest dwumetyloaminą z drugiego reaktora, do którego z kolei doprowadza się roztwór 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu z pierwszego reaktora zawierający już część produktu. Szybkość odbierania zawiesiny produktu z trzeciego reaktora i dozowania mas reakcyjnych i świeżego roztworu 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu w kolejnych reaktorach zależna jest od wartości pH w trzecim reaktorze. Wartość ta nie może być niższa niż 7. Dlatego też szybkość przepływu mas ciekłych i dwumetyloaminy powinna być zsynchronizowana. Masę poreakcyjną oziębioną w krystalizatorze do temperatury 0°C filtruje się.

Pastę produktu suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze $60-80^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem około 0,3 Atm.

Pozostałe parametry syntezy są następujące:

Średnia szybkość podawania roztworu 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu 1250 g/godz.

Średnia szybkość podawania dwumetyloaminy 90 g/godz.

Średnia szybkość odbierania masy reakcyjnej 1400 g/godz.

Otrzymany N-3,4-dwuchlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik jest proszkiem krystalicznym o białym zabarwieniu i temperaturze topnienia $156-158^{\circ}\text{C}$.

Średnia wydajność produktu o czystości 99% wynosi 306,5 g/godz., co stanowi w stosunku do użytego 3,4-dwuchlorofenyloizocyjanianu 96,6%.

Przykład II. Sposób przeprowadzenia syntezy i aparatura są analogiczne jak opisano w przykładzie I. Temperaturę w I reaktorze utrzymuje się na poziomie $+20^{\circ}\text{C}$, w drugim $+30^{\circ}\text{C}$, w trzecim 50°C . pH w pierwszym reaktorze wynosi 2-3, a produkt odbiera się z trzeciego reaktora po osiągnięciu pH 7-9. Pozostałe parametry syntezy są następujące: Średnia szybkość podawania 22,6% chlorobenzenowego roztworu 4-chlorofenyloizocyjanianu 1450 g/godz.

Średnia szybkość podawania dwumetyloaminy 120 g/godz.

Średnia szybkość odbierania masy reakcyjnej 1720 g/godz.

Otrzymany N-4-chlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik jest proszkiem krystalicznym o białym zabarwieniu i temperaturze topnienia $171-172,5^{\circ}\text{C}$. Średnia wydajność produktu o czystości 99% wynosi 312 g/godz. co stanowi w stosunku do użytego 4-chlorofenyloizocyjanianu 97%.

Przykład III. Syntezę wykonuje się w zestawie, składającym się z dwóch hermetycznych reaktorów połączonych szeregowo o pojemności 2000 ml każdy. Reaktory zaopatrzone są w mieszadła, bełkotki, przewody do odprowadzania dwumetyloaminy (górą) i odprowadzania masy reakcyjnej (dołem). Sposób przeprowadzenia syntezy jest analogiczny jak opisano w przykładzie I. Temperaturę w I reaktorze utrzymuje się na poziomie $+20^{\circ}$, a w drugim $+30^{\circ}\text{C}$. pH w pierwszym reaktorze wynosi 2-5, a produkt odbiera się z drugiego reaktora po osiągnięciu pH 7-9.

Pozostałe parametry syntezy są następujące:

Średnia szybkość podawania 22,6% chlorobenzenowego roztworu 4-chlorofenyloizocyjanianu 1450 g/godzinę.

Średnia szybkość podawania dwumetyloaminy 120 g/godzinę.

Średnia szybkość odbierania masy reakcyjnej 1720 g/godz.

Otrzymany N-4-chlorofenylo-N,N'-dwumetylomocznik jest proszkiem krystalicznym o białym zabarwieniu i temperaturze topnienia $171-172,5^{\circ}\text{C}$.

Średnia wydajność produktu o czystości 99% wynosi 312 g/godz., co stanowi w stosunku do użytego 4-chlorofenyloizocyjanianu 97%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych aryloalkilomocznika o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy ewentualnie podstawiony jednym, dwoma lub trzema atomami chlorowca, jedną, dwoma lub trzema grupami alkilowymi, alkoksyłowymi lub nitrowymi występującymi w pierścieniu osobno lub w kombinacji, R oznacza grupę mety-

lową, R' — wodór lub grupę metylową w reakcji odpowiednich arylomonoizocyjanianów z dwumetyloaminą lub metyloaminą w środowisku rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w sposób ciągły w szeregowym układzie dwóch lub więcej reaktorów, wprowadzając w przeciwnym kierunku do roztworu aryloizocyjanianu o stężeniu 5—50% w takim rozpuszczalniku, w którym dobrze rozpuszcza się arylomonoizocyjanian, a aryloalkilomocznik rozpuszcza się trudno, gazową aminę w nadmiarze w stosunku do aryloizocyjanianu, przy czym reakcję prowadzi się utrzymując w pierwszym reaktorze, do którego doprowadza się świeży ary-

loizocyjanian, temperaturę -10°C — $+20^{\circ}\text{C}$ i pH poniżej 7, zaś w kolejnych reaktorach temperaturę i pH roztworu stopniowo podnosi się tak, aby w ostatnim reaktorze proces przebiegał w temperaturze $20-50^{\circ}\text{C}$ przy pH = 7—10, po czym odprowadza się z ostatniego reaktora mieszaninę poreakcyjną z której wydziela się aryloalkilomocznik w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik organiczny typu chlorowcopochodnych węglowodorów, węglowodorów i eterów np. benzen, toluen, chlorobenzen, chlorek etylenu, trójchlo-roetylen, eter etylowy.

