



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 779 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 271/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 338 553 8
(31) 8905741.8

(22) 09.03.90
(32) 13.03.89

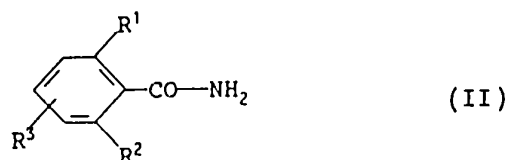
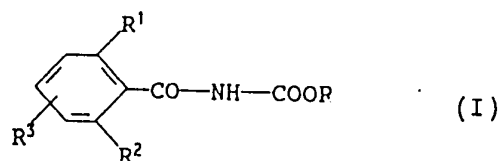
(44) 12.03.92
(33) GB

(71) siehe (73)
(72) Verbrugge, Pieter A.; De Waal, Jannetje, NL
(73) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, NL
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwälte und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Carbamaten und Zwischenprodukten in diesem Verfahren

(55) Verfahren; Herstellung; Carbamate;
Zwischenprodukte; N-Benzoylcarbamate; Alkalimetallsalz;
Benzamid

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Carbamaten und Zwischenprodukten in diesem Verfahren. Das Verfahren zur Herstellung von N-Benzoylcarbamaten mit der allgemeinen Formel (I), in der R^1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkoxygruppe oder eine Trifluormethylgruppe darstellt, R^2 ein Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, eine C_{1-4} -Alkoxygruppe oder eine Trifluormethylgruppe ist, R^3 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Trifluormethylgruppe und R eine C_{1-8} -Alkylgruppe darstellen, die wahlweise durch ein oder mehrere Halogenatome ersetzt wird, oder eine Phenylgruppe, die wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten ersetzt wird, die aus Halogenatomen und Methylgruppen ausgewählt werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalimetallsalz eines Benzamids mit der allgemeinen Formel (II), in der R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert sind, mit einem Carbonat der Formel



in der R wie oben definiert ist, in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels zur Reaktion gebracht wird und die Neutralisation des entstandenen Alkalimetallsalzes der Verbindung der Formel I und der Alkalimetallsalze der Formel (I) erfolgt, Formeln (I) und (II)

Patentansprüche:**1. Verfahren zur Herstellung von N-Benzoylcarbammat mit der allgemeinen Formel**

in der R^1 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, eine C_{1-4} -Alkoxygruppe oder eine Trifluormethylgruppe ist, R^2 ein Halogenatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, eine C_{1-4} -Alkoxygruppe oder eine Trifluormethylgruppe darstellt, R^3 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Trifluormethylgruppe ist und R eine C_{1-6} -Alkylgruppe darstellt, die wahlweise durch ein oder mehrere Halogenatome ersetzt werden kann, oder eine Phenylgruppe, die wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten ersetzt werden kann, die aus Halogenatomen und Methylgruppen ausgewählt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Alkalimetallsalz eines Benzamids der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 der obenstehenden Definition entsprechen, mit einem Carbonat der Formel



in der R wie oben definiert ist, im Beisein eines inerten Lösungsmittels zur Reaktion gebracht und das entstandene Alkalimetallsalz der Verbindung mit der Formel I neutralisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R^1 ein Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom ist und R^2 ein Fluor- oder Chloratom und R^3 ein Wasserstoffatom darstellen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R^1 und R^2 beide Fluoratom sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß R eine C_{1-6} -Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salz des Benzamids der Formel II unter Verwendung eines Hydrids oder Hydroxids von Lithium, Natrium oder Kalium erzeugt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis zur Destillationstemperatur des Reaktionsgemisches erfolgt.
7. N-Benzoylcarbammat, Alkalimetallsalz mit der allgemeinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß M ein Lithium-, Natrium- oder Kaliumatom ist und R^1 , R^2 , R^3 und R in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind.

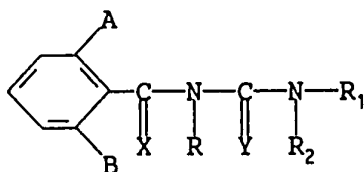
8. N-Benzoylcarbammat der Formel I, **dadurch gekennzeichnet**, daß es nach einem Verfahren entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von Carbamaten, insbesondere N-Benzoylcarbamaten, und auf Zwischenprodukte bei einem solchen Herstellungsverfahren.

Charakteristik des bekannten Stands der Technik

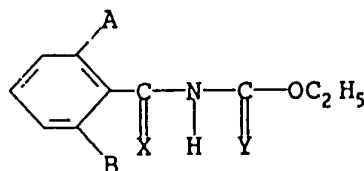
GB-PS 1.324.293 offenbart eine Klasse von Verbindungen mit der Formel,



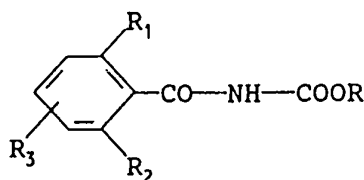
in der A ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Methoxygruppe ist, B ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Methoxygruppe ist, unter der Bedingung, daß A und B nicht beide ein Wasserstoffatom darstellen, X und Y beide Sauerstoffatome sowie R und R₁ beide Wasserstoffatome sein können und R₂ unter anderem eine substituierte Phenylgruppe darstellt, sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Insektizide.

Die Verbindung mit der obengenannten Formel, in der A und B beide Fluoratom, X und Y beide Sauerstoffatome, R und R₁ beide Wasserstoffatome sind und R₂ 4-Chlorphenyl ist, ist das Insektizid Difluorbenzuron (N-(4-Chlorphenyl)-N'-(2,6-Difluorbenzoyl)-Carbamid) und die entsprechende Verbindung, in der R₂ 4-Trifluormethylphenyl ist, ist das Insektizid Penfluron (N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-(4-Trifluormethylphenyl)-Carbamid). Die US-Patentschrift 4.457.943 offenbart unter anderem (N-(2,4-Difluor-3,5-Dichlorphenyl)-N'-(2,6-Difluorbenzoyl)-Carbamid, das als Teflubenzuron bekannte Insektizid. Die Europäische Patentschrift 161019 offenbart unter anderem N-(2,6-Difluorbenzoyl)-N'-(2-Fluor-4-/2-Chlor-4-(Trifluormethyl)phenoxy/phenylcarbamid, das als Flufenoxuron bekannte Insektizid/Akarizid.

Aus der GB-Patentschrift 1.324.293 ist die Methode zur Herstellung der Verbindungen mit der obengenannten Formel bekannt, in der R und R₁ beide Wasserstoff sind, die die Reaktion einer O-Ethylcarbamaterverbindung der Formel

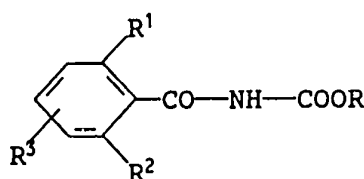


mit einer Verbindung mit der Formel R₂-NH₂ (Seite 11, Zeilen 13 bis 18) umfaßt. Es wird erklärt (Seite 14, Zeilen 25 bis 29), daß diese Reaktion bei Anwesenheit eines Lösungsmittels abläuft. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Xylen, Toluol, Chlorbenzol und andere ähnliche Lösungsmittel, deren Siedepunkt über einem Wert von etwa 100°C liegt. Die Reaktion erfolgt bei einer Temperatur, die dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels annähernd gleich ist. Beispiel 10 beschreibt die auf diese Weise erfolgende Herstellung von N-(2,6-Dichlorbenzoyl)-N'-(3,4-Dichlorphenyl)-Carbamid mit einer Ausbeute von 90%, wobei Xylen als Lösungsmittel verwendet wird. Es liegt keine Beschreibung der Herstellung von O-Ethylcarbamaten vor. Die Patentschriften EP-PS-174274, EP-PS-219460 und GB-PS-2163430 offenbaren Klassen von N-Benzoylcarbamaten und deren Verwendung bei der Herstellung verschiedener N-Benzoyl-N-Phenylcarbamide, die durch Reaktion mit dem geeigneten substituierten Anilin eine Insektizidaktivität besitzen. Beispielsweise offenbart die GB-Patentschrift 213430 N-Benzoyl-Carbamate mit der Formel



in der R₁ Wasserstoff, Halogen, CF₃ oder eine C₁₋₄-Alkoxygruppe, R₂ Halogen, eine C₁₋₄-Alkylgruppe ist, R₃ Wasserstoff, Halogen, CF₃ oder Methyl und R ein C₁₋₈-Alkylradikal ist, das durch Halogen, vorzugsweise durch Chlor substituiert werden kann. Es wird beschrieben, daß diese N-Benzoyl-Carbamate in einer an sich bekannten Weise hergestellt werden können, indem das geeignete Benzoylisozyanat mit einem entsprechenden Alkohol oder das geeignete Benzamid in Gegenwart einer Base mit einem entsprechenden Chlorameisensäureester zur Reaktion gebracht wird (Seite 3, Zeilen 26 bis 28). Überraschenderweise wurde nun die Möglichkeit gefunden, N-Benzoylcarbamate mit hoher Ausbeute durch eine Arbeitsfolge herzustellen, die einerseits die Verwendung von Benzoylisozyanaten und andererseits von Chlorameisensäureestern umgeht.

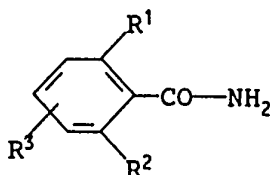
Gemäß der vorliegenden Erfindung wird folglich ein Verfahren zur Herstellung von N-Benzoylcarbamaten mit der allgemeinen Formel



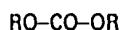
(II)

vorgesehen, in der R¹ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, eine C₁₋₄-Alkoxygruppe oder eine Trifluormethylgruppe ist, R² ein Halogenatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, eine C₁₋₄-Alkoxygruppe oder eine Trifluormethylgruppe darstellt, R³ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methylgruppe oder eine Trifluormethylgruppe und R eine C₁₋₈-Alkylgruppe, die wahlweise durch ein oder mehrere Halogenatome ersetzt wird, oder eine Phenylgruppe darstellt, die

wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten ersetzt wird, die aus Halogenatomen und Methylgruppen ausgewählt werden, wobei das Verfahren durch die Reaktion eines Alkalimetallsalzes eines Benzamids mit der allgemeinen Formel



in der R¹, R² und R³ gleich der vorstehenden Definition sind, mit einem Carbonat der Formel



(III),

in der R der vorstehenden Definition entspricht, in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels und durch die Neutralisation der entstehenden Alkalimetallsalze der Verbindung mit der Formel I gekennzeichnet ist.

In den Formeln I und II ist R¹ vorzugsweise ein Wasserstoff-, Fluor- oder Chloratom, R² ein Fluor- oder Chloratom und R³ ein Wasserstoffatom. Noch besser sind R¹ und R² Fluoratom.

In den Formeln I und III ist R vorzugsweise eine C₁₋₆-Alkylgruppe, günstigerweise eine C₁₋₄-Alkylgruppe, wie zum Beispiel Methyl oder Ethyl oder eine Phenylgruppe.

Die Verbindungen mit der Formel II sind entweder bekannte Verbindungen, wie in der GB-Patentschrift 1.324.293, der US-Patentschrift 4.457.943, der Europäischen Patentschrift 161019, der Europäischen Patentschrift 174274, der Europäischen Patentschrift 219460 oder der GB-Patentschrift, die vorstehend diskutiert wurden, offenbart wird, oder können mit Hilfe von Methoden hergestellt werden, die mit denen zur Herstellung der bekannten Verbindungen vergleichbar sind.

Die Verbindungen mit der Formel III sind ebenfalls entweder bekannte Stoffe oder können auf analoge Weise wie die bekannten Stoffe hergestellt werden. Beispielsweise sind Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Diphenylcarbonat und Dipropylcarbonat handelsübliche Produkte und können zum Beispiel von der Firma Aldrich Chemie N.V. in Brüssel, Belgien, bezogen werden. Alkalimetallsalz des Benzamids der Formel II kann unter Verwendung einer Alkalimetallbase, wie zum Beispiel eines Hydrids oder Hydroxids eines Alkalimetalls, vorzugsweise Lithium, Natrium oder Kalium, aus dem Benzamid hergestellt werden. In Abhängigkeit von der Art des inerten Lösungsmittels, das eine Lösungsmittelmischung sein kann, kann das Alkalimetallsalz in einigen Fällen an Ort und Stelle aus dem Alkalimetall selbst hergestellt werden.

Die optimale Reaktionstemperatur wird unter anderem von der Art des Carbonats der Formel III sowie der Art des inerten Lösungsmittels bestimmt. Die Reaktion kann auf geeignete Weise bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis zur Destillationstemperatur des Reaktionsgemischs erfolgen.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind Ketone, wie zum Beispiel Aceton, und Methylethylketonester, wie beispielsweise Ethylazetat, sekundäre Alkohole wie 2-Butanol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan oder Methylenchloride, Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan und aromatische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Benzen, Toluol, Xylen oder Chlorbenzen.

Das Molverhältnis der Verbindung mit der Formel III zur Verbindung mit der Formel II beträgt vorzugsweise 1:1 bis 2:1.

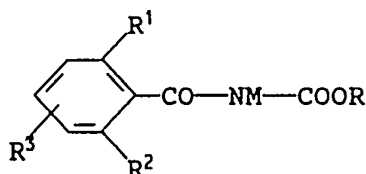
In einigen Fällen, in denen das inerte Lösungsmittel keinen sekundären Alkohol enthält, kann es als vorteilhaft angesehen werden, die Reaktion durch die Zugabe einer kleinen Menge einer sekundären oder tertiären Hydroxyverbindung, wie zum Beispiel Isopropylalkohol, tertiärem Butanol oder Rizinolsäure, auszulösen.

Die Reihenfolge des Vermischens der reagierenden Stoffe ist im allgemeinen nicht entscheidend. Wo jedoch die für die Herstellung des Alkalimetallsalzes des Benzamids der Formel II verwendete Alkalimetallbase ein Hydroxid ist, werden die Base der Verbindung der Formel II zugegeben und das Wasser vor der Zugabe der Verbindung der Formel III eliminiert. Vorzugsweise liegt das Molverhältnis der Alkalimetallbase zur Verbindung der Formel II zwischen 1:1 und 1,5:1.

Die Alkalimetallsalze der Verbindungen der Formel I können, wenn gewünscht, isoliert oder ohne Abtrennung neutralisiert werden.

Die Neutralisation des entstandenen Alkalimetallsalzes der Verbindung der Formel I kann auf vorteilhafte Weise durch die Behandlung des Salzes mit einer wässrigen Säure durchgeführt werden, wie zum Beispiel wässriger Chlorwasserstoff-, Schwefel-, Ameisen- oder Essigsäure. Die Neutralisation kann vorteilhaft bei einer Temperatur zwischen Umgebungstemperatur und Destillationstemperatur des Reaktionsgemischs erfolgen.

Die vorliegende Erfindung sieht auch N-Benzoylcarbamate, Alkalimetallsalze als solche mit der allgemeinen Formel



(IV)

vor, in der M ein Lithium-, Natrium- oder Kaliumatom ist und R¹, R² und R³ der vorstehenden Definition entsprechen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbamat

2,6-Difluorbenzamid (79,5g, 0,5 mol), Dimethylcarbonat (67g, 0,76 mol) und Aceton (250ml) wurden bei 0°C verrührt. Natriumhydrid (16,6g, 0,69 mol) wurde zugegeben. Die Reaktion wurde durch das Auffangen und die Messung von Wasserstoff überwacht. Nach 2 Stunden, in denen 13l Wasserstoff aufgefangen worden waren, gestattete man dem Reaktionsgemisch eine

Erwärmung auf Umgebungstemperatur (20°C), und als die Wasserstoffentwicklung aufhörte, wurde Ameisensäure (98%ig, 35 g) zugegeben. Weiterer Wasserstoff wurde bis zu einer Gesamtmenge von 15 l entwickelt. Das entstandene Gemisch wurde filtriert, um ausgefälltes Natriumformiat zu entfernen, und die so entstandene Acetonlösung wurde verdampft zur Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat als weißem Feststoff (109 g, mit einer Reinheit von 97,2 %, die durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie /HPLC/ erzielt wurde), wobei der Rückstand Difluorbenzamid war.
NMR, in CDCl₃, delta (ppm): 3,7, s, 3 H; 6,95, m, 2 H; 7,40, m, 1 H; 8,7, s, 1 H.

Beispiel 2

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat

2,6-Difluorbenzamid (79,6 g, 0,5 mol), Dimethylcarbonat (67 g, 0,76 mol) und Ethylazetat (250 ml) wurden bei 0°C verrührt. Natriumhydrid (16,6 g, 0,69 mol) wurde zugegeben, danach erfolgte die Zugabe von Isopropylalkohol (30 g) zum Auslösen der Wasserstoffentwicklung. Die Reaktion wurde wie im Beispiel 1 durch Auffangen und Messen von Wasserstoff überwacht. Als die Wasserstoffentwicklung bei 0°C aufhörte, ließ man sich das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur (20°C) erwärmen, und Ameisensäure (35 g) wurde zugegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte und nach Entfernung des ausgefällten Natriumformiats durch Filtration wurde das Lösungsmittel verdampft, und es entstand ein Rohprodukt in Form eines weißen Feststoffs (106 g). Das Rohprodukt wurde zu 170 ml Toluol hinzugegeben und erwärmt, bis eine klare Lösung entstand. Bei der Abkühlung auf Umgebungstemperatur wurde ein weißer Feststoff ausgefällt, der filtriert wurde, und reines N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat (92 g, mit einer Reinheit von 85,5 %) mit einer Schmelztemperatur von 123 bis 123,5°C.

Beispiel 3

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat

2,6-Difluorbenzamid (79 g, 0,5 mol), Dimethylcarbonat (65 g, 0,72 mol) und 1,2-Dichlorethan (250 ml) wurden bei Umgebungstemperatur (20°C) verrührt, und Natriumhydrid (16,8 g, 0,7 mol) wurde zugegeben, und danach erfolgte die Zugabe von Isopropylalkohol (30 g) zum Auslösen der Wasserstoffentwicklung. Das Gemisch wurde auf 0°C abgekühlt, und die Reaktion wurde wie im Beispiel 1 durch das Auffangen und die Messung von Wasserstoff überwacht. Während des Auffangens der ersten 10 l Wasserstoff wurde ein heftiges Aufschäumen des Reaktionsgemischs beobachtet. Nachdem sich 12,3 l Wasserstoff entwickelt hatten, hörte die Reaktion auf, Ameisensäure wurde zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte und die Filtration des ausgefällten Natriumformiats (bei 80°C) erfolgt war, wurde das Lösungsmittel verdampft, um ein Rohprodukt in Form eines weißen Feststoffs (106 g, mit einer Reinheit von 94 %, die mittels HPLC erzielt wurde) zu erhalten.
Die Rekristallisation von Toluol (170 ml) ergab reines N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat (99,7 g, Reinheit von 93 %) mit einem Schmelzpunkt von 123 bis 123,5°C.

Beispiel 4

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat

2,6-Difluorbenzamid (79,2 g, 0,5 mol), Dimethylcarbonat (65 g, 0,72 mol) und 2-Butanol (250 ml) wurden bei 0°C verrührt, und Natriumhydrid (16,8 g, 0,7 mol) wurde zugegeben. Nach der Entwicklung von 12 l Wasserstoff hörte die Reaktion auf, und man gestattete dem Reaktionsgemisch eine Erwärmung auf Umgebungstemperatur (20°C) und setzte Ameisensäure (32,5 g) zu. Das Gemisch, das in Form einer zähflüssigen Trübe vorlag, wurde auf 80°C erwärmt und filtriert (bei 80°C), um ausgefälltes Natriumformiat zu entfernen. Die Verdampfung des Lösungsmittels ergab ein Rohprodukt in Form eines weißen Feststoffs (111 g, mit einer Reinheit von 91,7 %, die mittels HPLC erzielt wurde). Die Rekristallisation aus Toluol ergab reines N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat (87 g, Reinheit von 81 %) mit einem Schmelzpunkt zwischen 123 und 123,5°C.

Beispiel 5

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat

Difluorbenzamid (79 g, 0,5 mol), Dimethylcarbonat (73 g, 0,8 mol) und Tetrahydrofuran (200 ml) wurden bei Umgebungstemperatur (20°C) verrührt und Natriumhydrid (16 g, 0,67 mol) zugegeben. Danach wurde das Gemisch auf 0°C abgekühlt und Isopropylalkohol (30 g) zum Auslösen der Reaktion zugegeben. Innerhalb von 12 Minuten hatten sich 12 l Wasserstoff entwickelt. Innerhalb einer Stunde wurde eine Menge von 13,2 l erreicht. Als die Reaktion aufgehört hatte, wurde dem Reaktionsgemisch die Erwärmung auf Umgebungstemperatur (20°C) gestattet, und Ameisensäure wurde zugegeben (31,2 g). Das Gemisch wurde auf 50°C erwärmt, es zum Abkühlen auf Umgebungstemperatur (20°C) stehengelassen und filtriert, um das ausgefällte Natriumformiat zu entfernen. Das entstandene Filtrat wurde verdampft, es entstand N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat in Form eines weißen Feststoffs (109 g, durch HPLC mit einer Reinheit von 97 %, wobei der Rückstand Difluorbenzamid war).
NMR, in CDCl₃, delta (ppm): 3,75, s, 3 H; 6,95, m, 2 H; 7,40, m, 1 H; 8,7, s, 1 H.

Beispiel 6

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat, Natriumsalz

2,6-Difluorbenzamid (79 g, 0,5 mol), Dimethylcarbonat (56 g, 0,6 mol) und Xylen (400 ml) wurde bei Umgebungstemperatur (20°C) verrührt und Natriumhydrid (13 g, 0,54 mol) zugegeben. Isopropylalkohol (45 g) wurde zum Auslösen der Reaktion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C abgekühlt und bei 0°C 20 Stunden lang gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte (12 l Wasserstoff waren entwickelt worden). Dem Reaktionsgemisch wurde die Erwärmung auf Umgebungstemperatur (20°C) gestattet, und es wurde filtriert. Der entstandene weiße Feststoff wurde mit Xylen (50 ml x 3) und danach mit Cyclohexan (50 ml x 3) gereinigt und ergab N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat – Natriumsalz – (120 g, mit einer Reinheit von 99 %).
NMR, in D₆-Aceton, delta (ppm): 3,44, s, 3 H; 6,80, m, 2 H; 7,20, m, 1 H.
Die Zugabe dieses Natriumsalzes zu Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure (z.B. 400 ml wäßrige Säure mit 10 Ma.-% in jedem Fall bei Umgebungstemperatur [20°C]) ergab N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbammat in quantitativer Ausbeute mit einem Schmelzpunkt zwischen 123 und 123,5°C.

Beispiel 7

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Phenylcarbamat

2,6-Difluorbenzamid (48 g, 0,3 mol), Diphenylcarbonat (96 g, 0,45 mol) und Toluol (400 g) wurden bei 10°C verrührt und Natriumhydrid (8 g, 0,33 mol; als 16-g-Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl mit 50 Ma.-%) zugegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg spontan auf 44°C an, und das Gemisch füllte sich mit Feststoffen. Nachdem die Temperatur des Reaktionsgemisches zu fallen begann, wurden die ausgefällten Feststoffe gefiltert und ergaben N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Phenylcarbamat, Natriumsalz (IR-Spektrum, Suspensionstechnik [cm^{-1}]): 3450 breit, klein; 1550 breit, groß; 1240 scharf, klein; 1170 breit, groß; 1115 breit, mittel; 1005 scharf, klein; 970 scharf, klein; 905 scharf, mittel; 810 scharf, klein; 765 Bandenschulter; 725 scharf, mittel; 695 scharf, mittel.

Dieses Salz wurde bei Umgebungstemperatur in wäßriger Essigsäure mit 10 Ma.-% (400 ml) verrührt und ergab N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Phenylcarbamat (80 g, Reinheit von 95%) mit einem Schmelzpunkt von 149°C.

Beispiel 8

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Ethylcarbamat

2,6-Difluorbenzamid (48 g, 0,3 mol), Diethylcarbonat (45 g, 0,4 mol) und Cyclohexan (250 ml) wurden bei Umgebungstemperatur (20°C) zusammengerrührt und Natriumhydrid (7,5 g, 0,31 mol) zugegeben. Rizinolsäure (0,5 g) wurde zum Ablösen der Reaktion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde danach 72 Stunden lang bei Umgebungstemperatur (20°C) gerührt, wonach die ausgefällten Feststoffe filtriert und mit Cyclohexan gereinigt wurden, um N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Ethylcarbamat, Natriumsalz zu erzielen. (IR-Spektrum, Suspensionstechnik [cm^{-1}]): 3350 breit, klein; 3300 breit, klein; 3150 breit, klein; 1650–1500 mehrfache Peaks; 1225 breit, groß; 1135 breit, mittel; 1045 scharf, klein; 1000 scharf, mittel; 935 breit, mittel; 800–700 mehrfache Peaks. Die Behandlung mit wäßriger Essigsäure wie im Beispiel 7 ergab N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Ethylcarbamat (57 g, Reinheit von 83%) mit einem Schmelzpunkt von 105°C.

Beispiel 9

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Phenylcarbamat

Ein Gemisch aus 2,6-Difluorbenzamid (48 g, 0,3 mol), Kaliumhydroxidpellets (19,68 g, Reinheit von 85,5%), Ölsäure (1,38 g) und Toluol wurde 1½ Stunden lang einer Azeotropdestillation unterzogen.

Diphenylcarbonat (66 g, 0,31 mol) wurde zugegeben, und nach weiteren 15 Minuten bei Destillationstemperatur ließ man das Gemisch auf Umgebungstemperatur abkühlen. Der ausgefällte Feststoff wurde aus dem Reaktionsgemisch ausgefiltert und wie in Beispiel 7 mit wäßriger Essigsäure behandelt, damit N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Phenylcarbamat (64 g, 77%ige Reinheit) mit einem Schmelzpunkt von 149°C entsteht.

Beispiel 10

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Ethylcarbamat

Unter Verwendung eines dem aus Beispiel 9 analogen Verfahrens, bei dem jedoch Kaliumhydroxid durch Lithiumhydroxid ersetzt wurde, stellte man N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Ethylcarbamat mit einem Schmelzpunkt von 105°C über N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Ethylcarbamat, Lithiumsalz, her. (IR-Spektrum, Suspensionstechnik [cm^{-1}]): 3350 breit, mittel; 3180 breit, mittel; 1650–1500 mehrfache Peaks; 1250 breit, groß; 1155 breit, klein; 1120 breit, klein; 1050 breit, klein; 1000 scharf, mittel; 955 Bandenschulter; 880 scharf, klein; 810–690 mehrfache kleine und mittlere Peaks).

Beispiel 11

Herstellung von N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbamat

Unter Verwendung eines dem aus Beispiel 9 analogen Verfahrens wurde N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbamat mit einer Schmelztemperatur zwischen 123 und 123,5°C über N-2,6-Difluorbenzoyl-O-Methylcarbamat, Kaliumsalz, hergestellt. (IR-Spektrum, Suspensionstechnik [cm^{-1}]): 3370 breit, klein; 3160 breit, klein; 1670 scharf, groß; 1620 scharf, klein; 1565 breit, groß; 1240 breit, groß; 1130 scharf, mittel; 1030 scharf, mittel; 1000 scharf, groß; 1150 scharf, mittel; 840 scharf, mittel; 805 scharf, mittel; 797 Bandenschulter; 750 scharf, mittel; 717 scharf, mittel).