



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.07.74 (P. 173130)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C07d 49/38

Int. Cl.² C07D 235/32

OZYTEL NIA
Urzędu Patentowego P. R. L.
Warszawa, Al. Niepodległości 18

Twórcy wynalazku: Konrad Sawicki, Maria Bielska, Ryszard Heinrich,
Zofia Król, Antoni Górski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego

1

Wynalazek dotyczy syntezy związków chemicznych znajdujących zastosowanie w ochronie roślin jako fungicydy układowe.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego o długości łańcucha alkilowego od C₁ do C₄.

Znany z opisu patentowego 83961 sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego polega na działaniu roztworem wodnym soli wapniowej cyjanokarbaminianu alkilowego na roztwór wodny monochlorowodoru o-fenilenodwuaminy i cyklizowaniu utworzonej 2-(3-alkoksykarbonyloguanidyno)-aniliny drogą jej ogrzewania w środowisku kwaśnym, uzyskiwanym przez stopniowe dodawanie kwasu mineralnego, a następnie wyodrębnienie produktu np. drogą filtracji korzystnie w podwyższonej temperaturze.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że utworzenie 2-(3-alkoksykarbonyloguanidyno) aniliny zachodzi nie tylko w reakcji monochlorowodoru o-fenilenodwuaminy z solą wapniową cyjanokarbaminianu alkilowego ale także w reakcji roztworu wodnego zawierającego o-fenilenodwuaminę i odpowiednią ilość tlenowego kwasu mineralnego tworzącego z o-fenilenodwuaminą jej jednopodstawioną sól. Sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego o długości łańcucha od C₁ do C₄ polega na działaniu na roztwór wodny jednopodstawionej soli o-fenilenodwuaminy, uzys-

2

kanej przez dodanie do roztworu o-fenilenodwuaminy tlenowego kwasu mineralnego, roztworem wodnym soli wapniowej cyjanokarbaminianu alkilowego w temperaturze 50—100°.

5 Cyklizację utworzonej w ten sposób 2-(3-alkoksykarbonyloguanidyno) aniliny bez jej wyodrębnienia prowadzi się w temperaturze 50—100° utrzymując w roztworze wodnym pH 2—5 drogą dozowania kwasu mineralnego.

10 Gotowy produkt wyodrębnia się drogą filtracji lub wirowania, korzystnie w podwyższonej temperaturze i przemywa gorącą wodą. Ponieważ otrzymane w wyniku cyklizacji 2-(3-alkoksykarbonyloguanidyno) aniliny estry alkilowe kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego nie są rozpuszczalne w wodzie, stosowane tlenowe kwasy mineralne winny tworzyć z kationem wapniowym i amonowym sole rozpuszczalne w wodzie aby nie stanowiły one domieszki końcowego produktu, a ich niewielkie ilości mogły być z niego usunięte drogą przemycania wodą.

Sposób według wynalazku pozwala przy stosowaniu np. kwasu azotowego w celu utworzenia jednopodstawionej soli o-fenilenodwuaminy i utrzymania kwaśnego środowiska reakcji podczas cyklizacji, uzyskiwać w ściekach mniej kłopotliwe z punktu widzenia ochrony środowiska i łatwiejsze do utylizacji sole azotowe oraz zmniejszyć koszty produkcji.

25 30 Przy stosowaniu kwasu azotowego wydajność

procesu przekracza 80% i uzyskuje się produkty o bardzo wysokiej czystości.

Przykład. W 3900 ml wody zawieszają się 1035 g technicznego cyjanamidku wapniowego (azotniaku nieolejowanego) o zawartości 18% związanego azotu. Podczas mieszania, w temperaturze 40—45° dozują się 928 g chloromrówczanu metylowego. Po zakończeniu dozowania miesza się zawartość reaktora w ciągu 1 godziny w temperaturze 40°, oziębia do 30° i filtruje, uzyskując 4420 g roztworu soli wapniowej cyjanokarbaminianu metylowego.

Do roztworu tego wprowadza się 590 g o-fenylenodwuaminy i po ogrzaniu do temperatury 60°, podczas mieszania, dodaje się 214 g 60% kwasu azotowego. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się następnie do 94—95° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, podczas mieszania, dozując stale kwas azotowy dla zachowania pH roztworu w granicach 3,8—4,0.

Całkowita ilość zużytego kwasu azotowego wynosi 1020 g. Po zakończeniu reakcji produkt filtruje się na gorąco i przemywa trzykrotnie porcjami po 1300 ml gorącej wody. Po wysuszeniu w temperaturze około 100° uzyskuje się 884 g produktu o zawartości 96% estru metylowego kwasu

2-benzimidazolokarbaminowego (85% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na użytą 96%-ową o-fenylenodwuaminę).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów alkilowych kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego o długości łańcucha alkilowego od C₁ do C₄ przez cyklizację 2-(3-alkoksykarbonyloguanidyno)-aniliny w środowisku kwaśnym, w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że na roztwór wodny jednopodstawionej soli o-fenylenodwuaminy, takiej jak monoazotan lub sól innego tlenowego kwasu mineralnego zdolnego do tworzenia z kationem wapniowym i amonowym rozpuszczalnych w wodzie soli nieorganicznych, uzyskanej przez dodanie do roztworu o-fenylenodwuaminy kwasu mineralnego, działa się w temperaturze 50—100° roztworem wodnym soli wapniowej cyjanokarbaminianu alkilowego.

2. Sposób według zastrzeż. 1, **znamienny tym**, że podczas cyklizacji 2-(3-alkoksykarbonyloguanidyno)-aniliny otrzymanej z jednopodstawionej soli o-fenylenodwuaminy utrzymuje się w roztworze wodnym pH 2—5 drogą dozowania kwasu mineralnego oraz temperaturę w granicach 50—100°.