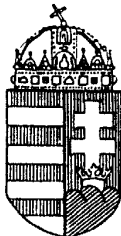


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁL MÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

201 000 B

(22) Bejelentés napja: 1986.12.08.

(21) 5095/86

(33) GB

(32) 1985.12.09.

(31) 85 30273

(51) Int Cl⁵

C 07 C 273/18

C 07 C 275/74

(41) (42) Közzététel napja: 1988.02.29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.10.28. SZKV 90/09.

(72) Feltalálók:

Drent Eit, Prillwitz Peter Ernst,
Amszterdam (NL)

(73) Szabadalmas:

SHELL Internationale Research Maatschap-
pij B.C., Hága (NL)

(54) ELJÁRÁS ACIL-KARBAMID-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás $\text{Ar-NH-CO-NH-CO-R}^1$ általános képletű karbamidszármazékok előállítására oly módon, hogy egy Ar-NO_2 általános képletű nitrovegyület — a képletben Ar jelentése adott esetben szubsztituált fenilcsoport — egy R^1 -CONH₂ képletű amiddel — a képletben R^1 jelen-

tése halogénatommal szubsztituált fenilcsoport — reagáltatnak szén-monoxid, inert oldószer, palládiumsót és kétfogú ciklusos szerves nitrogénvegyület ligandumot tartalmazó katalizátorrendszer és adott esetben promotorként szerves szulfonsav vagy -szulfonsav-résző jelenlétében.

A leírás terjedelme: 4 oldal, ábra nélkül

HU 201 000 B

A találmány tárgya eljárás acil-karbamid-származékok előállítására.

Az acilcsoporttal szubsztituált karbamid vegyületek felhasználási területe igen széles, így például bizonyos acil-karbamid vegyületek hatásos inszekticidok. Ezeket a vegyületeket általában úgy állítják elő, hogy valamely aminvegyületet karbonil-izocianáttal vagy amidvegyületet izocianáttal reagáltatunk (például 1.324.293. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás). Ezen eljárás előnye, hogy igen jó kitermeléssel nyerhető a kívánt vegyület, hátránya azonban, hogy többlépcsős és az izocianát köztitermék előállítása is szükséges. Egyéb más eljárásokat is javasoltak (például 3.450.747. számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás), de mindegyiknek van bizonyos hátránya. A legáltalánosabban alkalmazott eljárásoknál a megfelelő amin- vagy amidvegyületet foszgénezik, az eljárás igen hatásos és jó kitermelés érhető el, de hátránya, hogy a foszgén igen mérgező és alkalmazása különböző óvintézkedéseket igényel.

A 86.281. számú európai szabadalmi bejelentésben karbamátvegyületek előállítását ismertetik nitro- és hidroxil-vegyületekből valamint szénmonoxidból kiindulva, palládiumtartalmú katalizátor jelenlétében. Az eljárásnál karbamid adalékanyagot alkalmaznak, amely maga karbamáttá alakul.

Azt tapasztaltuk, hogy bizonyos karbamid vegyületeket előállíthatunk foszgénmentes eljárással, egylépcsős reakcióban, könnyen hozzáférhető kiindulási anyagok felhasználásával.

A találmány tárgya eljárás N-aromás-N'-acil-karbamid vegyületek előállítására oly módon, hogy aromás nitrovegyületet primer amiddal és szénmonoxiddal reagáltatunk palládium és magányos elektrópárral rendelkező szerves nitrogénvegyület ligandum jelenlétében.

A találmány szerinti eljárással $AR-NH-CO-NH-CO-R^1$ általános képletű vegyületeket állítunk elő, amely képletben

Ar jelentése fenilcsoport, amely adott esetben egy vagy többszörösen halogénatommal szubsztituálva van,

R^1 jelentése adott esetben egy- vagy többszörösen halogénatommal szubsztituált fenilcsoport.

A találmány szerinti eljárásnál úgy járunk el, hogy egy $AR-NO_2$ általános képletű nitrovegyületet — a képletben Ar jelentése a fenti — egy R^1-CONH_2 általános képletű — a képletben R^1 jelentése a fenti — vegyületet (1:1)–(6:1) molarányban reagáltatunk szén-monoxid, inert oldószer, palládiumsót és kétfogú ciklusos szerves nitrogénvegyület ligandumot tartalmazó katalizátorrendszer és adott esetben promotorként szerves szulfonsav vagy ennek részója jelenlétében 80–200 °C közötti hőmérsékleten és $1 \cdot 10^6$ – $50 \cdot 10^6$ Pa szobahőmérsékleten mért kezdeti nyomáson.

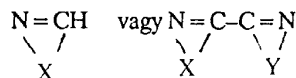
Az acil-karbamidok közül különösen jelentősek azok, amelyek inszekticid hatásúak, így a találmány szerinti eljárásnál különösen előnyösen olyan nitrovegyületeket és amidvegyületeket választunk kiindulási anyagnak, amelyek segítségével ilyen vegyületeket állíthatunk elő. Ilyen vegyület például a 4-klór-nitro-benzol vagy a 2,4-difluor-3,5-diklór-nitro-benzol.

Bár alifás amidok, így például acetamid is alkalmazható, előnyösen adott esetben szubsztituált benzamidokat alkalmazunk. Különösen előnyös acil-karbamid vegyületeket állíthatunk elő benzamid vagy halogén-benzamid, így például a 2-es és/vagy 6-os helyzetben fluor- vagy klóratomot tartalmazó benzamid, előnyösen 2,6-difluor-benzamid alkalmazásával.

A találmány szerinti eljárásnál palládium tartalmú katalizátort használunk, előnyösen valamely sója vagy komplexe formájában. Előnyös sók például a következők: a fémek oxisavaiból származtatott sók, fém-halogenidek, szulfátok, nitrátok, foszfátok, hidroxidok, oxidok, szerves savak sói, így például 1–20 szénatomos karbonsavakból, előnyösen alkánsavakból, különösen hangyasavból vagy ecetsavból származtatott sók. Az előnyösen alkalmazható komplexeket szén-monosiddal vagy acetil-acetonáttal képezzük. A találmány szerinti eljárásnál a palládium mennyisége nem kritikus, mennyisége általában 0,001–10 t%, előnyösen 0,005–3 t% az aromás nitrovegyület mennyiségére számolva.

A katalizátor rendszer ligandumot is tartalmaz, amely magányos elektrónházzal rendelkező szerves nitrogénvegyület.

A nitrogénvegyület ligandumok előnyösen 1 vagy 2 nitrogénatomot tartalmazó mono-, bi- vagy policiklusos vegyületek. Előnyös képviselői az ilyen vegyületeknek például a következő általános képletű vegyületek



amelyek képletében X és Y jelentése azonos vagy különböző és 3–4 atomot tartalmazó híd csoportot alkotnak, amely atomok közül legalább 2 szénatom egymáshoz is kapcsolódhat és az így kapott gyűrűrendszer előnyösen aromás jellegű. Ilyen csoportok például a következők: pirrol, piridin, pirimidin, fenantrolin, pirazin, benzotriazol, 2,2-bipiridil, 2,2'-bikinolin, bisz-piridil-kezon, bisz-piridil-glioxál vagy ezek alkilszubsztituált származékai, de a szulfonil-, karbonil-, alkoxi- vagy halogén-szubsztituált származékok is alkalmazhatók. Előnyösek például a következő vegyületek: 1,10-fenantrolin, 2,2'-bipiridil, piridin vagy alkil-szubsztituált piridinek, így például különböző pikolinok, pl. alfa-pikolin.

Előnyösek például a 2,2'-bipiridil vagy az 1,10-fenantrolin.

Az aromás nitrovegyületek és az amid aránya nem kritikus, de előnyösen az aromás nitrovegyület feleslegben alkalmazzuk, így például a következő arányokban: 1:1–6:1, előnyösen 1:1–3:1 között. A reakciót előnyösen általában inerti hígítószer jelenlétében végezzük, erre a célra például a következő vegyületek alkalmazhatók: benzol, toluol, xilol, halogénezett szénhidrogén, így például perfluor-alkán vagy klór-benzol, továbbá ketonok, észterek, különösen poliéterek, így például diglim vagy tetraglim, terciér aminok, így például N-metil-pirrolidon vagy kéntartalmú oldószerek, így például

Példa száma	Katalizátor (mmól)	Reaktáns	Termék kompozíció (%)
	p-toluol-szulfonsav (1)		1,3-di(4-klór-fenil)-karbamid (5)
6	Palládium-acetát (0,5)	4-klór-nitro-benzol (0,1)	1-(4-klór-fenil)-3-(2,6-difluor-benzoil)-karbamid
	2,4,5-triklór-benzol-szulfonsav (1)	DFBAM (0,075)	DFBAM (42)
	1,10-fenantrolin (10)		1,3-di-(4-klór-fenil)-karbamid (5)

anyagokban jelenlévő víz okozta melléktermékkép-

ződésnek tulajdonítható.

7. példa

250 ml-es autoklávba (Hastelloy C^R) bemérünk 0,05 mól 2,4-difluor-3,5-diklór-nitro-benzolt és 0,0375 mól 2,6-difluor-benzamidot, oldószerként 50 ml p-xilolt és katalizátorként 0,1 mmól palládium-acetátot, 0,12 mmól réz(II)-tozilátot és 0,5 mmól 2,2'-bipiridilt, majd az autoklávot nyomás alá helyezzük szénmonoxid bevezetésével (70 bar kezdeti nyomásérték), a hőmérsékletet 135°C-ra emeljük és ezen az értéken tartjuk 7,5 órán át. A reakcióelegyet ezután lehűtjük, a szilárd anyagot szűrjük és analizáljuk. A termék 70% 1-(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-3-(2,6-difluor-benzoil)-karbamid, 10% 1,3-di(2,4-difluor-3,5-diklór-fenil)-karbamid és 20% 2,6-difluor-benzamid.

8. példa

500 ml-es autoklávba bemérünk 250 mmól 4-klór-nitro-benzol és 180 mmól 2,6-difluor-benzamid kiindulási anyagot, oldószerként 250 ml p-xilolt és katalizátorként 1,25 mmól palládium-acetátot, 25 mmól 2,2'-bipiridilt és 1,25 mmól réz(II)-tozilátot, majd az autoklávot szén-monoxid bevezetésével nyomás alá helyezzük (50 bar), a hőmérsékletet 135°C-ra emeljük és ezen az értéken tartjuk 12 órán át. A reakcióelegyet ezután lehűtjük, a terméket szűrjük és analizáljuk. A termék 83%-os hozammal 1-(4-klór-fenil)-3-(2,6-difluor-benzoil)-karbamid ot tartalmaz (benzamid reagensre számolva).

9. példa

A 8. példában leírtak szerint eljárva, de a réz-tozilátot elhagyva, a kitermelés 40%.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás $\text{Ar-NH-CO-NH-CO-R}^1$ általános képletű karbamidszármazékok előállítására — a képletben

Ar jelentése fenilcsoport, amely adott esetben egy vagy többszörösen halogénatommal szubsztituálva van,

R^1 jelentése adott esetben egy- vagy többszörö-

sen halogénatommal szubsztituált fenilcsoport, *azzal jellemezve*, hogy

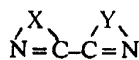
AR-NO₂ általános képletű nitrovegyületet — a képletben Ar jelentése a fenti — egy $\text{R}^1\text{-CONH}_2$ általános képletű — a képletben R^1 jelentése a fenti — vegyületet (1:1)–(6:1) molarányban reagáltatunk szén-monoxid, inert oldószer, palládiumsót és kétfogú ciklusos szerves nitrogénvegyület ligandumot tartalmazó katalizátorrendszer és adott esetben promotorként szerves szulfonsav- vagy ennek részója jelenlétében 80–200 °C közötti hőmérsékleten és $1 \cdot 10^6$ – $50 \cdot 10^6$ Pa szobahőmérsékleten mért kezdeti nyomáson.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy Ar-NO₂ általános képletű vegyületként 4-klór-nitrobenzolt vagy 2,4-difluor-3,5-diklór-nitro-benzolt alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy $\text{R}^1\text{-CONH}_2$ általános képletű amidvegyületként benzamidot vagy a fenilcsoport 2-es és/vagy 6-os helyzetében fluor- és/vagy klór-atommal szubsztituált halogén-benzamidot alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy palládiumsóként 1–4 szénatomos alkánsav-sót alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ligandumként



általános képletű ciklusos vegyületet alkalmazunk, amely képletben X és Y jelentése azonos vagy különböző és 3 vagy 4 atomot tartalmazó hidrocsoportot alkotnak, amely atomok közül legalább kettő szénatom, vagy egymáshoz kapcsolódva kondenzált aromás gyűrűrendszert képeznek.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy ligandumként 2,2'-bipiridilt vagy 1,10-fenantrolint alkalmazunk.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy promotorként p-toluol-szulfonsavat vagy trifluor-metánszulfonsavat alkalmazunk.

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
Felelős kiadó: dr. Szvoboda Gabriella

KÓDEX