



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215075

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 125/00

(22) Přihlášeno 16 10 80
(21) (PV 7010-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 19 10 79
(CI-1977) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72) Autor vynálezu

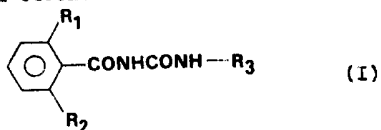
TÓKE LÁSZLÓ dr. ing., BITTER ISTVÁN dr. ing., KÁRPÁTI ÉVA ing.,
PFLIEGEL TÓDOR dr., BUDAPEŠT (MLR)

(73) Majitel patentu

CHINOLIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R. T., BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob výroby acylkarbamidů

Vynález se týká způsobu výroby acylkarbamidů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají halogen, zejména fluor a chlor, a R_3 značí substituovanou arylovou skupinu, přičemž se karbamid obecného vzorce II,

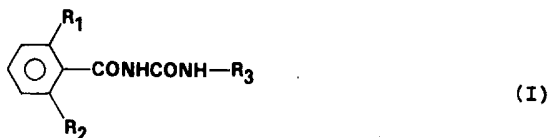


kde R_3 má shora uvedený význam, uvede v reakci s chloridem kyseliny obecného vzorce III,



kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam, v inertním organickém rozpouštědle při teplotě od 20 do 100 °C a získaný produkt se izoluje.

Vynález se týká způsobu výroby substituovaných acylkarbamidů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají halogen a R_3 značí fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou 1 až 3 atomy halogenu a/nebo alkylovou nebo alkoxylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou, fenoxyllovou, benzylovou nebo halogenalkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Mezi sloučeninami obecného vzorce I jsou sloučeniny, jež jsou silnými insekticidy a jsou účinné hlavně ve stadiu larev.

Podle literatury lze sloučeniny obecného vzorce I vyrábět podle dvou způsobů, a to reakcí arylbenzamidů a arylisokyanátů, popřípadě aroylisokyanátů a arylaminů [DOS číslo 2 123 236 /1971/, hol. přihláška č. 705 350 /1972/, Wellinga, Kobus; Mulder, Rudolf van Daalen, Jan J. /Res. Lab. Philips-Duphar B. V. Veesp. Neth./ a J. Agr. Food. Chem. 21, (3) 348 až 54 /1973/].

Výchozí látky způsobu podle vynálezu jsou oproti známým způsobům levné a lze je vyrobit jednoduchým způsobem, sloučeniny podle vynálezu se dají získat za šetrných reakčních podmínek s vysokými výtěžky.

Sloučeniny obecného vzorce I, kde R_1 , R_2 a R_3 mají shora uvedený význam, lze podle vynálezu vyrobit tím způsobem, že se sloučenina obecného vzorce II,



kde R_3 má shora uvedený význam, uvede v reakci se sloučeninou obecného vzorce III,



kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam, v inertním organickém rozpouštědle a získaná sloučenina se popřípadě izoluje.

Karbamidy obecného vzorce II se mohou vyrábět z příslušných aminů s karbamidem známým způsobem (Tenney L. Davis a K. C. Blanchard, Org. Synth. Coll. 1, 442 /1932/).

Acylace se může provádět místo chloridy kyselin obecného vzorce III též smíšenými anhydridy. Tyto anhydridy se připravují z příslušných kyselin a fosforoxychloridu v přítomnosti terciárního aminu jako činidla vážícího kyseliny.

Acylace se provádí v indiferentním organickém rozpouštědle za teploty 20 až 100 °C. V reakci se používají složky v ekvimolárních množstvích nebo se chlorid kyseliny použije v mírném přebytku bez činidla vážícího kyselinu nebo v přítomnosti terciárního aminu. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu s výhodou dioxan, benzenetylacetát, acetonitril a dichlorethan. Jako terciárních aminů se používá výhodně triethylaminu a pyridinu.

Vynález je blíže objasněn následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

17,04 g (0,1 molu) N-(4-chlorfenyl)karbamidu se suspenduje ve 100 ml abs. dichlormetanu a poté se přikape roztok 17,6 g (0,1 molu) 2,6-difluorbenzoylchloridu ve 100 ml abs. dichlormetanu. K takto získané reakční směsi se pak přidá 14,5 ml (0,1 molu) triethylaminu.

Reakční směs se míchá 8 hodin při bodu varu rozpouštědla. Po ochlazení se triethylaminhydrochlorid odstraní promytím vodou a vypadlý produkt se zfiltruje a promyje vodou.

Výtěžek: 22,2 g (71,5 %).

Teplota tání: 216 až 217 °C.

Analýza: $C_{14}H_9ClF_2N_2O$ (310,45)

vypočteno: 54,11 % C, 2,89 % H, 9,01 % N;

nalezeno: 53,82 % C, 2,91 % H, 9,17 % N.

P ř í k l a d 2

K suspenzi 16,5 g (0,1 molu) 95,5% 2,6-difluorbenzoové kyseliny ve 100 ml dichlormetanu se při teplotě od -5 do 0 °C za míchání přikape směs 9,18 ml fosforoxychloridu a 100 ml dichlormetanu.

Smíšený anhydrid difluorbenzoové kyseliny a fosforoxychloridu se míchá při teplotě 10 °C 1 hodinu, poté se přidá 29 ml (0,2 molu) triethylaminu a 17,04 g (0,1 molu) N-(4-chlorfenyl)karbamidu. Reakční směs se míchá při bodu varu rozpouštědla 12 hodin. Takto získaná reakční směs se vytřepe vodou, oddělí a dichlormetanová fáze se odpaří k suchu. Zbytek se rozetře s metanolem. Získaný produkt se zfiltruje, promyje vodným alkoholem a vysuší.

Výtěžek: 25,15 g (81 %).

Teplota tání: poněkud roztažený od 196 do 210 °C.

Produkt se překrystaluje z acetonitrilu.

Analýza:

vypočteno: 54,11 % C, 2,89 % H, 9,01 % N;

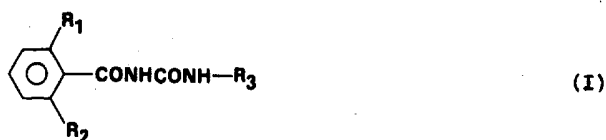
nalezeno: 53,87 % C, 2,76 % H, 9,27 % N.

Příklad číslo	S l o ž k y	Reakční doba (h)	Výtěžek (%)	Teplota tání (°C)	P r o d u k t	
					Vypočteno	Nalezeno
3	17,04 g (0,1 molu) N-(4-chlorfenyl)karbamidu 17,6 g (0,1 molu) 2,6-difluorbenzoylchloridu 100 ml abs. dioxanu	6	75	219	C % 54,11 H % 2,89 N % 9,01	C % 54,76 H % 2,97 N % 9,07
4	22,82 g (0,1 molu) N-(4-fenoxyfenyl)karbamidu 17,6 g (0,1 molu) 2,6-difluorbenzoylchloridu 100 ml abs. dioxanu 14,5 ml triethylaminu	10	78	203 až 205	$C_{20}H_{14}F_2N_2O_3$ (368,34) C % 65,15 H % 3,80 N % 7,60	C % 64,87 H % 3,80 N % 7,26
5	17,04 g (0,1 molu) N-(4-chlorfenyl)karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 150 ml abs. dichlorethanu	8	81	221	$C_{14}H_9Cl_3N_2O_2$ (343,35) C % 48,90 H % 2,62 N % 8,15	C % 49,26 H % 2,68 N % 8,50

Příklad číslo	S l o ž k y	Reakční doba (h)	Výtěžek (%)	Teplota tání (°C)
6	20,49 g (0,1 molu) N-(3,4-dichlorfenyl)karbamidu 17,6 g (0,1 molu) 2,6-difluorbenzoylchloridu 150 ml abs. dioxanu	10	80	251
7	20,49 g (0,1 molu) N-(2,4-dichlorfenyl)karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 150 ml abs. dioxanu	10	75	238
8	29,4 g (0,1 molu) N-(3,4-dibromfenyl)karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 150 ml abs. dioxanu	8	85	250
9	19,2 g (0,1 molu) N-(3-trifluormetylfenyl)-karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 100 ml abs. dichloreтанu	6	85	230
10	21,2 g (0,1 molu) N-(4-fenylfenyl)karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 150 ml abs. dioxanu	10	80	260
11	17,8 g (0,1 molu) N-(4-n-propylfenyl)karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 100 ml abs. dioxanu	8	90	192
12	20,4 g (0,1 molu) N-(4-trifluormetylfenyl)-karbamidu 20,93 g (0,1 molu) 2,6-dichlorbenzoylchloridu 150 ml abs. dichloreтанu	8	85	212
13	21,5 g (0,1 molu) N-(4-bromfenyl)karbamidu 17,6 g (0,1 molu) 2,6-difluorbenzoylchloridu 100 ml abs. dioxanu	8	80	244

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

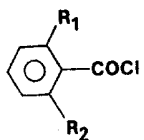
Způsob výroby acylkarbamidů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají halogen, zejména fluor nebo chlor, a R_3 značí fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou 1 až 3 atomy halogenu a/nebo alkylovou nebo alkoxylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou, fenoxyllovou, benzylovou nebo halogenalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že se karbamid obecného vzorce II



v němž má R_3 shora uvedený význam, uvede v reakci s chloridem kyseliny obecného vzorce III,



(III)

kde R₁ a R₂ mají shora uvedený význam, v inertním organickém rozpouštědle při teplotě 20 až 100 °C a získaný produkt se izoluje.