



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94101374.X

[45]授权公告日 1997年9月17日

[11] 授权公告号 CN 1035874C

[22]申请日 94.2.18 [24]颁证日 97.6.28

[21]申请号 94101374.X

[30]优先权

[32]93.2.19 [33]US[31]019521

[73]专利权人 希巴-盖吉股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 W·H·奥里沃

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 唐伟杰

[56]参考文献

USA4783468 1988.11.8 A01N43/54

USA4783468 1988.11.8 A01N43/54

审查员 0000

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠
盐的制备

[57]摘要

本发明公开了 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基
乙烯钠盐的制备方法,它包括将丙二腈与二氰氨基
钠在高温和在质子惰性的偶极溶剂存在下进行反
应。该主题化合物用作制备一些取代嘧啶的中间
体。

权 利 要 求 书

1. 一种制备1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐的方法,它包括将丙二腈与二氰氨基钠在高温和在质子惰性的偶极溶剂存在下反应。
2. 根据权利要求1的方法,其中,温度范围为120—200°C。
3. 根据权利要求2的方法,其中,温度范围为130—180°C。
4. 根据权利要求3的方法,其中,温度范围为140—155°C。
5. 根据权利要求1的方法,其中,该溶剂是一种N,N-二(C₁-C₄烷基)酰胺、N-(C₁-C₄烷基)C₄-C₅环酰胺、开链的或环状的脲、亚砷或砷。
6. 根据权利要求4的方法,其中,该溶剂选自二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四甲基脲、N,N-二甲基亚乙基脲、N,N-二甲基亚丙基脲和二甲亚砷。
7. 根据权利要求1的方法,其中,该溶剂的重量为两种反应剂重量的1.5—4倍。
8. 根据权利要求7的方法,其中,该溶剂的重量为两种反应剂重量的2—3倍。
9. 根据权利要求1的方法,它是在大气压下、在混合物的回流温度下进行的。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中，该两种反应剂是在该混合物加热到反应温度之前加入溶剂中的。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中，反应剂之一添加到加热的含有另一种反应剂的溶液中。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中，添加到加热的含有另一种反应剂的溶液中的反应剂是溶解于溶剂中的反应剂。

13. 根据权利要求 1 的方法，其中，通过添加一种该产品在其中溶解度差的有机溶剂，以使 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐产品从反应混合物中沉淀。

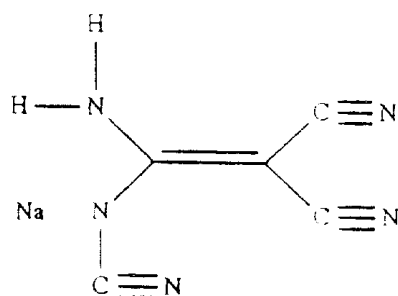
14. 根据权利要求 13 的方法，其中，该产品在其中溶解度差的有机溶剂是一种醇或酯。

15. 根据权利要求 13 的方法，其中，反应溶剂的一部分被蒸馏出来，然后，将该产品在其中溶解度差的有机溶剂添加到该反应混合物中。

说 明 书

1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐的制备

本发明涉及新的制备1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐(如下式)的方法



美国专利 No. 4,783,468 指出, 2-氰-4,6-二氨基-5-氰基嘧啶是制备一些取代的 2,4-二氨基-5-氰基嘧啶(用作农药)的重要中间体。*Chem. Ber.* 101, 1968, 1244-1249 中讲述了用过量的氯化氢在无水醚中处理 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐的浆体可以合成这种中间体, 并可获得高产率。然而, 通过氰氨基钠与 1-氨基-1-乙氧基-2,2-二氰基乙烯反应制备这种钠盐的前体只能获得 28% 的中等产率(*Chem. Ber.* 101, 1968, 1232-1241), 而要从容易获得的起始原料中将后一种化合物(1-氨基-1-乙氧基-2,2-二氰基乙烯)除去, 需要经过几个步骤。

由于步骤多和产率低致使上述制备1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐的方法花费多,在商业上无吸引力。因此,需要有一种步骤较少并能获得总产率较高的改进方法,用来从容易获得的起始原料制备1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐。

现已发现了一种新的方法,它只需一步即可从容易获得的起始原料制备高质量和高产率的1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐。因此,本发明包括一种制备1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐的方法,它包括将丙二腈与二氰氨基钠在高温和在质子惰性的偶极溶剂存在下进行反应。

丙二腈与二氰氨基钠作用产生标题化合物的反应优选在120-200°C的温度范围内进行,特别优选130-180°C,最优选140-155°C。为方便计,该反应可以在大气压下、在混合物的回流温度下进行。但在必要时也可以在减压或加压下进行。该反应可以在10分钟至4小时内完成,这要随温度而定。不过,反应时间并不是关键的,因为,在上述反应条件下该产品具有良好的稳定性。

优选用于该反应的溶剂是*N,N*-二(C_1-C_4 烷基)酰胺类(例如,二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺)、*N*-(C_1-C_4 烷基) C_4-C_5 环酰胺(例如,*N*-甲基吡咯烷酮)和开链的或环状的脲(例如,四甲基脲、*N,N*-二甲基亚乙基脲和*N,N*-二甲基亚丙基脲)。亚砷类和砷类例如,二甲亚砷和四氢噻吩砷也可以使用。

虽然溶剂的量不是关键的，但是，它必须至少能足以保证良好的混合。使用较大量的溶剂可以稍微增加产率，但会导致增加溶剂的回收费用和降低每批的生产量。溶剂的重量通常应至少等于两种反应剂的重量。优选的重量是两种反应剂重量的 1.5—4 倍，最优选 2—3 倍于该两种反应剂的重量。

两种反应剂是能在市场上购买到的，通常大约按化学计算量使用。由于利用率和价格上的原因，一般常使用二氟氨基的钠盐，用相应的二氟氨基锂和钾，可以获得类似的结果。

添加的顺序不是关键的。这两种反应剂可以在加热前加入溶剂中，或将一种(有或没有溶剂)添加到加热的另一种溶液中。

必要时，可以添加一种该产品在其中溶解度差的有机溶剂，使该产品沉淀为结晶固体，而将其从反应混合物中分离。醇类和酯类(优选沸点低于约 150°C，以便易于回收)可以作为此种优选溶剂的实例。在添加该产品在其中溶解度差的有机溶剂之前，可任意地将一部分反应溶剂在减压下除去。可以通过过滤和干燥收集结晶或通过重结晶或研成粉末，再使用该产品在其中溶解度差的有机溶剂进一步纯化结晶。

经过滤和洗涤后的产品典型的纯度为 80—95%，产率通常可达 55—80%。它是白色至暗黄色的结晶固体，在 300 °C 以上时颜色变暗且于 360°C 以上时熔化。它的红外光谱与 [Chem. Ber. 101, p. 1241, (1968)] 公布的一致。

以下非限制性实施例将对本发明详细说明。

实施例 1

将 6.6g (0.1 摩尔)丙二腈、8.9g(0.1 摩尔) 二氟氨基钠和 40 mL 二甲基甲酰胺加入 250mL 的烧瓶中。将搅拌的混合物加热至回流(168℃)，保持 15 分钟；然后，冷却至室温左右。然后，加入 150 mL 2-丁醇，将搅拌的混合物在冰浴中冷却。将固体过滤，用 2-丁醇洗涤，然后在真空烘箱中过夜干燥。于是，即可获得 11.4g 1-氨基-1-氟氨基-2,2-二氟基乙烯钠盐，纯度为 81.2%，产率为 59.7%。

实施例 2

将 6.6g (0.1 摩尔)丙二腈、8.9g(0.1 摩尔) 二氟氨基钠和 40 mL N-甲基吡咯烷酮加入 250mL 的烧瓶中。将搅拌的混合物加热至 145℃，保持 1 小时；然后，冷却至室温左右。然后，加入 150 mL 2-丁醇，将搅拌的混合物在冰浴中冷却。将固体过滤、用 2-丁醇洗涤和干燥。于是，即可获得 10.7g 1-氨基-1-氟氨基-2,2-二氟基乙烯钠盐，纯度为 82.5%，产率为 57.0%。

实施例 3

将 6.6g (0.1 摩尔)丙二腈、8.9g(0.1 摩尔) 二氟氨基钠和 40 mL 二甲亚砜加入 250mL 的烧瓶中。将搅拌的混合物加热至 140℃，保持 1.5 小时；然后，冷却至室温左右。然后，加入 150mL 2-丁醇，将搅拌的混合物在冰浴中冷却。将固体过滤、用 2-丁醇

洗涤和干燥。于是，即可获得 12.6g 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐，纯度为 72.3%，产率为 58.8%。

实施例 4

将 22.5g (0.25 摩尔)二氰氨基钠、300 mL *N,N*-二甲基乙酰胺和 16.5g (0.25 摩尔)丙二腈加入 500 mL 的烧瓶中。将搅拌的混合物加热至 146°C，抽真空足以使 *N,N*-二甲基乙酰胺开始蒸馏。在 146-147°C 下连续真空蒸馏直至已收集到约 260mL 为止。然后，将 400 mL 2-丁醇加入剩余的浆体中，将浆体在冰浴中搅拌 1 小时。过滤和用 2-丁醇洗涤后，收集该固体。干燥产品得到 35.6g 的 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐，纯度为 80.8%，产率为 74.4%。

实施例 5

将 18.5g (0.21 摩尔)二氰氨基钠和 70 mL *N,N*-二甲基乙酰胺加入 250 mL 的烧瓶中。将搅拌的混合物加热至 160°C，然后，在 10 分钟内滴加含于 10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺中的 13.2g (0.20 摩尔)丙二腈溶液。将该混合物在 160°C 下搅拌 15 分钟；然后冷却，并将该浆体加到 350mL 的乙酸乙酯中。将浆体搅拌 45 分钟。过滤和用乙酸乙酯洗涤后，收集该固体。干燥产品得到 20.7g 的 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐，纯度为 93.3%，产率为 62.5%。

实施例 6

将 89g (1.0 摩尔) 二氰氨基钠和 282 mL *N,N*-二甲基乙酰胺加入 1 L 的烧瓶中。将搅拌的混合物加热至 147°C, 然后, 在 2 小时又 25 分钟内滴加在 72.6 g *N,N*-二甲基乙酰胺中的 72.6g (1.1 摩尔) 丙二腈。将该混合物在 147°C 下另外再搅拌 3 小时又 15 分钟; 然后冷却至 60°C。然后, 将该反应混合物加入含有 1276 g 2-丁醇的 2 L 烧瓶中, 在室温下过夜搅拌。将浆体过滤, 湿滤饼在 319g 2-丁醇中浆化, 再过滤。在真空烘箱中于 70°C 下过夜干燥所得固体。于是, 即可获得 144.9 g 的 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐, 纯度为 84.5%, 产率为 78.9%。

实施例 7

将 13.2g (0.2 摩尔) 丙二腈、18.2g (0.2 摩尔) 二氰氨基钠和 80 mL 四甲基脲加入 500mL 的烧瓶中。将搅拌的混合物在 145°C 下加热 2.5 小时; 然后, 冷却至室温左右。将该浆体用 300mL 2-丁醇稀释, 在冰浴中搅拌 1 小时。将固体过滤, 用 50mL 2-丁醇洗涤。在真空烘箱中于 70°C 过夜干燥该产品, 可获得 25.0g 1-氨基-1-氰氨基-2,2-二氰基乙烯钠盐, 纯度为 80.7%, 产率为 65.0%。