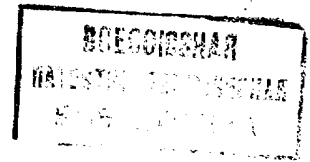


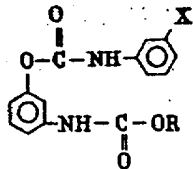


ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

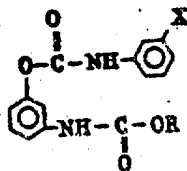


ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 3906801/23-04
(86) PCT/DK 84/00092 (20.09.85)
(22) 17.05.85
(31) 4294/83
(32) 20.09.83
(33) DK
- (46) 30.10.90. Бюл. № 40
(71) Берол Нобел (Сюисс) С.А. (СН)
(72) Арне Оксбёл, Эрик Нильсен
и Оле Иенсен (DK)
(53) 547.47.07 (088.8)
(56) Патент Англии № 1127050,
кл. С 2 С, опублик. 1968.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
КАРБАМАТОВ
(57) Изобретение относится к получе-
нию замещенных карбаматов ф-лы:



Изобретение относится к способу
получения замещенных карбаматов форму-
лы (I)



где X = H, R = C₂H₅
или X = CH₃, R = CH₃,
которые используются для пригото-
вления гербицидных композиций.

2
где X = H, R = C₂H₅ или X = CH₃,
R = CH₃, которые используются для
приготовления гербицидных компози-
ций. Цель - упрощение технологии
процесса. Получение ведут реакцией
N-гидроксифенилкарбаматов с изоциана-
том ф-лы R₁-N = C = O, где R -3-то-
лил или фенил, соответственно с ис-
пользованием акцептора кислоты. N-
гидроксифенилкарбамат добавляют к
воде в количестве 0,3-1 моль/л при
рН 8-10 и 10-30°С с последующим вве-
дением затравочных кристаллов целе-
вого продукта и добавлением изоциана-
та при перемешивании водной фазы, со-
держащей N-гидроксифенилкарбамат со
скоростью, при которой он реагирует
с N-гидроксифенилкарбаматом при моль-
ном отношении исходных реагентов 1-
2:1. 2 табл.

Цель изобретения - упрощение тех-
нологии процесса.

Полученные в соответствии с
изобретением замещенные фенилкарба-
маты могут быть использованы как от-
дельно, так в смеси с другим и/или
другими гербицидами, и/или материала-
ми, например удобрениями, для борьбы
с сорняками. Их можно использовать
в виде концентрированных композиций
для разбавления водой на месте приме-
нения, которые в общем случае исполь-
зуют для борьбы с сорняками, например
смачиваемых порошков или дисперсий,

используя при этом жидкие и/или твердые носители, или разбавители и диспергирующие агенты, и поверхностно-активные агенты.

Соответствующими жидкими разбавителями являются, например, органические растворители, такие, как циклогексанон, изофорон, декалин, тетралин, диметилформамид и диметилсульфоокись и их смеси. Соответствующими твердыми носителями являются, например, каолин, тальк, натуральная или синтетическая кремневая кислота, аттапульгит и другие глины. Соответствующими поверхностно-активными агентами являются, например, соли лигно/моно/сульфоокислоты, соли алкилированных бензол/моно/сульфоокислот, полиэтоксигированные амины, полиэтоксигированные спирты и полиэтоксигированные фенолы. В формы жидких гербицидных концентратов замещенных фенолкарбаматов (I) в общем случае включают растворитель, который способен растворить фенолкарбамат (I) и способствует разбавлению композиции на месте применения.

В формах таких композиций используют изофорон, так как изофорон является весьма хорошим растворителем для фенолкарбаматов (I), а фенолкарбаматы (I) являются химически стабильными в растворе изофорона, в частности когда фенолкарбаматы (I) промывают или обрабатывают кислотой при pH примерно 2-4 с целью их растворения в изофороне. Еще одним преимуществом использования изофорона является то, что он очень плохо растворяется в воде (если в концентрате использовали растворитель, то он растворяется в водной фазе и для применения получают жидкую препа-рацию на месте применения при помощи добавления воды, вследствие чего фенол карбамат выпадает в осадок и его биологическая активность снижается, при этом засоряется оборудование для распыления концентрата).

В растворы фенолкарбамата в изофороне включают ионные эмульгаторы, такие как додецил бензол сульфонат кальция. Было также предложено использовать соли сложных эфиров фосфорной кислоты в качестве эмульгаторов.

В качестве эмульгаторов для растворов фенолкарбамата в изофороне можно использовать амфолиты в комбинации с

неионными поверхностно-активными агентами. Ионный характер амфолитов противодействует тенденции фенолкарбамата выпадать в осадок сначала в виде масла, а затем в виде микрокристаллов при смешивании композиции с водой для получения раствора, готового к применению.

Пример 1. Получение метил N-(3-оксифенил)карбамата.

3-Аминофенол (10,9 г, 0,10 моль) в воде (100 мл) помещают в химический стакан емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, термометром и электродом pH. Суспензию перемешивают и охлаждают до 10°C внешним холодильником. При помощи делительной воронки в суспензию добавляют метил хлорформат (9,45 г, 0,10 моль) в течение 1 ч при непрерывном перемешивании, а температуру поддерживают в области от 8 до 12°C. В процессе добавления сложного эфира pH обеспечивают на уровне 5,3 при помощи одновременного добавления 50%-ного раствора NaOH. После добавления сложного эфира перемешивание и регулирование значения pH продолжают еще в течение 1/2 ч, при этом температуре давали возможность увеличиться до комнатной температуры. В дальнейшем pH снижают до 1,9 при помощи 4N раствора HCl на 1/4 ч для того, чтобы растворить непрореагировавший 3-аминофенол в форме его хлоргидрата. Продукт, который представляет собой тонко измельченный суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают ледяной водой (2x25 мл) и сушат, в результате чего получают N-(3-оксифенил)карбамат (15,0 г, 90%), т.пл. 94-95°C. Титрование оксигруппы 0,5N раствором NaOH показало чистоту 98%.

Пример 2. Получение метил N-(3-оксифенил)карбамата.

3-Аминофенол (27,3 г, 0,25 моль) в воде (250 мл) помещают в химический стакан емкостью 500 мл, снабженный мешалкой, термометром и электродом pH. Суспензию перемешивают и охлаждают до 20°C при помощи внешнего холодильника. При помощи делительной воронки добавляют в суспензию метил хлорформат (23,6 г, 0,25 моль) в течение 1 ч при непрерывном перемешивании, а температуру поддерживают в области 20°C. В процессе добавле-

ния сложного эфира pH обеспечивают на уровне 5,3 при помощи одновременного добавления 50%-ного раствора NaOH.

После добавления сложного эфира перемешивание и регулирование pH продолжают еще в течение 1/2 ч, при этом температуре давали возможность увеличиться до комнатной. В дальнейшем pH снижали до 1,9 при помощи 4N раствора HCl на 1/4 ч с тем, чтобы растворить непрореагировавший 3-аминофенол в виде его хлоргидрата. Продукт, который представлял собой тонко измельченный суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают ледяной водой (2×25 мл) и сушат, в результате чего получают метил N-(3-оксифенил)карбамат (36,4 г 87,2%), т.пл. 96,0–96,5°C. Титрование окиси группы 0,5N раствором NaOH показало чистоту 99,4%.

Пример 3. Получение метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата.

Метил N-(3-оксифенил)карбамат (8,35 г, 0,05 моль), полученный по примеру 1, в воде (75 мл) помещают в химический стакан емкостью 150 мл, снабженный мешалкой, и смесь перемешивают. Добавляют триэтиламин (0,25 мл) и в течение 3/4 ч посредством делительной воронки добавляют 3-толил изоцианат (6,65 г 0,05 моль), при этом не регулировали ни температуру, ни pH.

После завершения добавления 3-толил изоцианата перемешивание продолжают еще в течение 1 ч. В дальнейшем продукт, который представляет собой очень тонко измельченный суспендированный порошок, отделяют фильтрацией и сушат, в результате чего получают продукт из заголовка примера (13,9 г 93%), т.пл. 139–143°C.

Определяют чистоту продукта (95%), оставшиеся 5% приходились на метил N-(3-оксифенил)карбамат и побочный продукт N,N'-ди-3-толил-мочевину.

Пример 4. Получение метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата.

Метил N-(3-оксифенил)карбамат (83,5 г, 0,50 моль), полученный по примеру 1, в воде (500 мл) помещают в химический стакан емкостью 1 л, снабженный мешалкой, и смесь перемешивают и охлаждают до 10°C. Добавля-

ют триэтиламин (2,5 мл) и в течение 1/2 ч посредством делительной воронки добавляют 3-толил изоцианат (66,5 г, 0,50 моль) без какого-либо регулирования pH, одновременно температуру поддерживали в области 10°C. После добавления 3-толил изоцианата перемешивание продолжают в течение 1 ч. Далее продукт, который представлял собой мелкозернистый суспендированный порошок, выделяют фильтрацией и сушат, в результате чего получают продукт из заголовка примера (147,9 г 98,6%), т.пл. 141–144°C. Определяют чистоту (96,1%), оставшиеся 3,9% приходятся на метил N-(3-оксифенил)карбамат и побочный продукт, N,N'-ди-3-толил-мочевину.

Пример 5. Получение метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата.

Метил N-(3-оксифенил)карбамат (8,35 г, 0,05 моль), полученный по примеру 1, в воде (75 мл) помещают в химический стакан емкостью 150 мл, снабженный мешалкой, и смесь перемешивают. В течение 3/4 ч посредством делительной воронки добавляют 3-толил изоцианат (6,65 г, 0,05 моль) без какого-либо регулирования температуры. В течение добавления pH поддерживают на уровне 9,5 при помощи одновременного добавления 50%-ного раствора NaOH. После завершения добавления 3-толил изоцианата перемешивание продолжают еще в течение 1 ч. В дальнейшем продукт, который представлял собой очень мелкозернистый суспендированный порошок, отделяют фильтрацией и сушат, в результате чего получали продукт из заголовка примера (14,0 г, 93,3%) с т.пл. 139–143°C. Определяют чистоту (94,1%), оставшиеся 5,9% приходились на метил N-(3-оксифенил)карбамат и побочный продукт N,N'-ди-3-толил-мочевину.

Пример 6. Получение метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата.

Метил N-(3-оксифенил)карбамат (8,35 г, 0,05 моль), полученный по примеру 1, в воде (75 мл) помещают в 150 мл химический стакан, снабженный мешалкой, и смесь перемешивают. Добавляют боракс (2,0 г) и в течение 3/4 ч посредством делительной воронки добавляют 3-толил изоцианат

(5,3 г, 0,04 моль) без какого-либо регулирования температуры, pH в течение реакции поддерживают на уровне 9,2. После завершения добавления 3-толил изоцианата перемешивание продолжают в течение 1 ч. В дальнейшем продукт, который представлял собой очень мелкозернистый суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают и сушат, в результате чего получают соединение из заголовка примера (12,0 г, 100% в пересчете на промежуточное соединение изоцианата), т.пл. 139,8–141,8°C. Определяли чистоту (95,2%), оставшиеся 4,8% приходились на метил N-(3-оксифенил)карбамат и побочный продукт N, N'-ди-3-толил-мочевину.

Пример 7. Получение метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата.

3-Аминофенол в воде (1 моль/л) помещают в реакционный сосуд, снабженный мешалкой, термометром и pH-электродом. Суспензию перемешивают и охлаждают до 10°C при помощи добавления льда. pH в суспензии поддерживают на уровне 5,3 начальным добавлением HCl. Посредством делительной воронки в суспензию добавляют в течение 1 ч при непрерывном перемешивании метилхлорформиат (в стехиометрическом количестве), а температуру при этом поддерживают ниже 10°C. В процессе добавления сложного эфира pH поддерживают в области 5,3 при помощи одновременного добавления 50%-ного раствора NaOH. После добавления сложного эфира перемешивание и регулирование pH продолжают еще в течение 1/2 ч, после чего pH увеличивают до 9,2. После добавления воды (таким образом, что концентрация составила 0,5 моль/л), посредством делительной воронки добавляют боракс и небольшое количество продукта из заголовка примера (в качестве затравки) 3-толил изоцианата (в стехиометрическом количестве) без какого-либо регулирования температуры, pH в течение реакции поддерживают на уровне 9,2. После добавления 3-толил изоцианата перемешивание продолжают еще в течение 1 ч. В дальнейшем продукт, который представлял собой очень мелкозернистый суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают и сушат, в результа-

те чего получают продукт из заголовка примера с 100% выходом, т.пл. 140–142°C. ГЖК-анализ показал чистоту 95%.

Пример 8. Экстрагирование растворителем метил (3-(3-толилкарбамоилокси)фенил)карбамата.

1 л реакционной смеси, содержащей примерно 88 г метил (3-(3-толилкарбамоилокси)фенил)карбамата, получают в соответствии с примером 7, но порошок не отделяют фильтрацией. Анализ конечного продукта показал чистоту 94%.

pH реакционной смеси обеспечивают на уровне 2 при помощи добавления хлористоводородной кислоты и хлорида натрия (100 г). При перемешивании добавляют изофорон (300 г) и перемешивание продолжают до тех пор, пока не растворится твердое вещество. Фазу изофорона отделяют и сушат с использованием сульфата натрия. Сульфат натрия отделяют фильтрацией и добавляют ангидрид уксусной кислоты (5,0 г). В результате анализа было установлено, что содержание метил (3-(3-толилкарбамоилокси)фенил)карбамата составляет 21,6%.

Пример 9. Испытания на стабильность.

Получают раствор метил (3)-(3-толилкарбамоилокси)фенил)карбамата в изофороне по примеру 8, затем его разделяли на 4 равные части. Полученные пробы подвергали испытаниям на хранение как при добавлении, так и без добавления ангидрида уксусной кислоты, после сушки сульфатом натрия. Испытания проводили в течение 24 ч (25°C, 26 дней) (25°C и 25 дней) 70°C соответственно, результаты приведены в табл. 1.

Пример 10. Получение этил N-(3-оксифенил)карбамата.

3-Аминофенол (10,9 г, 0,10 моль) в воде (100 мл) помещают в химический стакан емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, термометром и pH-электродом. Суспензию перемешивают и охлаждают до 10°C при помощи внешнего холодильника. Посредством делительной воронки в суспензию в течение 1 ч при непрерывном перемешивании добавляют этилхлорформиат (10,85 г, 0,10 моль), а температуру поддерживают в области 8–12°C. В процессе добавления сложного эфира pH обеспе-

чивают на уровне 5,3 одновременным добавлением 50% раствора NaOH. После завершения добавления сложного эфира перемешивание и регулирование pH продолжают в течение 1/2 ч, одновременно температуре давали возможность увеличиться до комнатной температуры. В дальнейшем pH снижают до 1,9 при помощи 4N раствора HCl на 1/4 ч с тем, чтобы растворить непрореагировавший м-аминофенол в форме его хлоргидрата. Продукт, который представлял собой мелкозернистый суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают ледяной водой (2×25 мл) и сушат, в результате чего получают этил N-(3-окси-фенил)карбамат (16,7 г, 92%), 98,0-99,5°C. В результате титрования окси группы 0,5N раствором NaOH определяли чистоту, она составила 98%.

Пример 11. Получение этил (3-фенил-карбамоилоксифенил)карбамата.

Этил N-(3-оксифенил)карбамат (18,1 г, 0,10 моль), полученный по примеру 8, в воде (100 мл) помещают в химический стакан емкостью 250 мл, снабженный мешалкой, и смесь перемешивают. Посредством делительной воронки добавляют боракс (1,0 г) и в течение 3/4 ч добавляют фенилизоцианат (11,9 г, 0,10 моль) без какого-либо регулирования температуры. Величина pH в течение реакции составляла 9,2. После завершения добавления фенил изоцианата перемешивание продолжают в течение 1 ч. В дальнейшем продукт, который представлял собой очень мелкозернистый суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают и сушат, в результате чего получают продукт из заголовка примера (29,1 г, 96,9%).

Пример 12. Получение метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата.

Метил N-(3-оксифенил)карбамат (14,0 г, 0,084 моль), полученный по примеру 1, в воде (300 мл) помещают в химический стакан объемом 500 мл, снабженный мешалкой и pH-электродом, pH обеспечивают на уровне 9,2, а температуру в области 25°C. В течение 2 ч посредством делительной воронки добавляют 3-толилхлорид карбаминовой кислоты (14 г, 0,083 моль) в ацетоне (100 мл). В процессе добав-

ления pH поддерживают на уровне 9,2 одновременным добавлением 50% раствора NaOH. После завершения добавления 3-толил хлорида карбаминовой кислоты перемешивание продолжают еще в течение 15 мин. Далее реакционную смесь подкисляют, а продукт, который представляет собой очень мелкозернистый суспендированный порошок, отделяют фильтрацией, промывают и сушат, в результате чего получают продукт из заголовка примера (22 г, 92%). Чистота полученного продукта не была столь же высокой, как при получении с применением 3-толилизотиона, но реакция протекала спокойно. 3-толил-хлорид карбаминовой кислоты получают при помощи барботирования сухого HCl через раствор 3-толилизотиона в петролейном эфире, из которого продукт выпадает в осадок.

Пример 13. Концентрированный раствор фенмедифама в изофороне с амфолитом.

Метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил-карбамат)	
Техн. сорт, г	165
Изофорон, г	605
Ксилол, г	50
Малеиновый ангидрид, г	30
Салициловая кислота, г	10
Этоксированное касторовое масло НЛВ примерно 13,5, г	90
Алкил-β-аминопропионовая кислота кокосовой пальмы, г	50
Всего, г	1000

Карбамат растворяли в изофороне, а затем добавляли ксилол и оставшиеся компоненты.

Пример 14. Концентрированный раствор фенмедифама и изофороне с амфолитом.

Метил (3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)-карбамат (Техн. сорт), г	165
Изофорон, г	583
Ксилол, г	50
Ди-изобутил сукцинат, г	50
Азотная кислота, 65%, добав. до pH 2,5-3,0, г	12

Этоксированный нонилфенол (HLB 13), г	90
Алкил-β-амино пропионовая кисло- та кокосовой паль- мы, г	50
Всего, г	1000

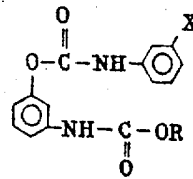
Пример 15. Получение метил-(3-(3-толил-карбамоилокси)фенил)карбамата в изменяющихся условиях.

Метил-N-(3-оксифенил)карбамат (8,35 г, 0,05 моль), полученный по примеру 1, находящийся в реакционной среде (75 мл), помещают в 150 мл химический стакан, оснащенный мешалкой, где смесь перемешивают. Добавляют тетраборат натрия (2,0 г), а затем в течение 1 ч 45 мин с помощью делительной воронки добавляют 3-толилизотиоцианат (5,3 г, 0,04 моль). На протяжении времени реакции показатель pH равняется 9,2. Температура изменяется в соответствии с приводимой ниже табл.2. После добавления 3-толилизотиоцианата перемешивание продолжают в течение четверти часа. Затем продукт фильтруют, промывают и высушивают с образованием указанного в заголовке продукта. Результаты приведены в табл.2.

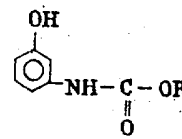
Процесс необходимо проводить при молярном соотношении N-гидроксибензилкарбамата (II) к изоцианату (III), равном 1-2:1. При использовании большего избытка (II) необходимо его выделение из реакционной массы, что усложняет процесс, pH и температуру поддерживают на уровне 8-10 и 10-50°C. Во избежание образования рабочих продуктов осуществляют энергичное перемешивание. Данный способ исключает необходимость работы с органическими растворителями, а целевой продукт выделяют из реакционной массы фильтрацией, что в значительной степени

упрощает процесс в сравнении с известными.

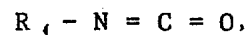
5 Формула изобретения
Способ получения замещенных карбаматов общей формулы I



10 где X - H, R - C₂H₅
или X - CH₃, R - CH₃,
15 путем взаимодействия N-гидроксибензилкарбаматов общей формулы II



20 где R - CH₃, C₂H₅,
с изоцианатом общей формулы III



где R₁-3-толил или фенил соответ-
венно,

30 с использованием акцептора, кислоты и выделением целевого продукта, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии процесса, последние ведут в воде путем добавления N-гидроксибензилкарбамата общей формулы II к воде в количестве 0,3-1 моль/л при pH 8-10 и температуре 10-50°C с последующим введением затравочных кристаллов целевого про-
40 дукта и добавлением изоцианата общей формулы III при энергичном перемешивании водной фазы, содержащей N-гидроксибензилкарбамат со скоростью, при которой он реагирует с N-гидроксибензилкарбаматом, при молярном со-
45 отношении N-гидроксибензилкарбамата и изоцианата (1-2):1.

Т а б л и ц а 1

Сушка и/или добавление стабилизи- рующего аген- та	Активный ингредиент, мас.%		
	24 ч/ 25°C	26 дн./ 25°C	25 дн./ 70°C
-	20,68	20,93	20,56
1,0 г ААА/50 мл	21,32	20,44	19,76
Na ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ 1,0 г	20,79	20,94	20,67
ААА/50 мл	21,56	20,43	19,69
ААА-ангид- рид уксусной кислоты			

Т а б л и ц а 2

Реакцион- ная среда, об.%	Темпера- тура, °С	Выход, %
10 ацетон		
90 вода	20	92,5
50 ацетон		
50 вода	20	96,7
100 вода	30	93,3
100 вода	40	97,5
100 вода	50	97,5

Редактор А. Долиннич Составитель Н. Гозалова
Техред М. Дидык Корректор Т. Малец

Заказ 3395 Тираж 333 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101