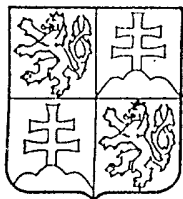


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 012

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 126/00

173/00

273/18

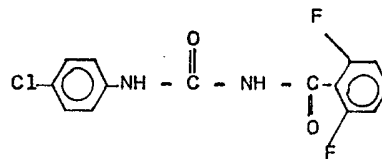
(21) PV 320-88.I
(22) Přihlášeno 18 01 88

(40) Zveřejněno 11 04 90
(45) Vydáno 26 09 91

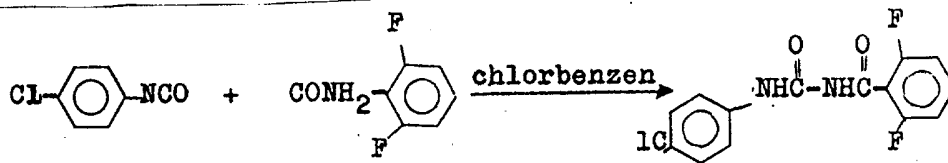
(75) Autor vynálezu KALÁB JIŘÍ ing.,
VRBA ZDENĚK ing. CSc.,
POŠÍKOVÁ JITKA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 1-(4-chlorfenyl)-3-(2,6-difluorbenzoyl) močoviny

(57) Insekticidní prostředek 1-(4-chlorfenyl)-3-(2,6-difluorbenzoyl)močovina vzorce I se připraví reakcí 1-isokyanáto-4-chlorbenzenu a 2,6-difluorbenzamidů při teplotě 90 až 130 °C. Vzniklý krystalický difluorbenzofuron se separuje filtrací, promývá se chlorbenzenem, hexanem a suší se do konstantní hmotnosti.



Vynález se týká způsobu přípravy 1-(4-chlorfenyl)-3-(2,6-difluorbenzoyl)močoviny neboli Diflubenzuronu (Dimilinu) reakcí 1-isokyanato-4-chlorbenzenu a 2,6-difluorbenzamidem v prostředí chlorbenzenu:



Pro přípravu insekticidního prostředku Diflubenzuronu jsou v literatuře uváděny dvě možné varianty syntézy finálního preparátu:

1. Příprava Diflubenzuronu adicí 2,6-difluorbenzoylisokyanátu (DFBIK) s 4-chloranilinem, přičemž DFBIK se připravuje reakcí 2,6-difluorbenzamidů s oxalylchloridem, popřípadě fosgenem.
2. Příprava Diflubenzuronu reakcí 1-isokyanato-4-chlorbenzenu (IKCB) s 2,6-difluorbenzamidem, přičemž IKCB se připravuje ze 4-chloranilínu fosgenací v aromatickém rozpouštědle.

Vzhledem k tomu, že Diflubenzuron je látka, která se obtížně získává, protože vyžaduje přípravu fluorovaných meziproduktů. V komerčně dostupné literatuře, například Chemical Abstracts, nejsou uvedeny detailní názorné postupy přípravy jednotlivých meziproduktů i konečné látky.

Stěžejní výchozí látkou pro syntézu Diflubenzuronu u obou výše uvedených variant je 2,6-difluorbenzamid, který lze připravit buď z 2,6-difluorbenzoové kyseliny chlorací thionylchloridem a potom reakcí se čpavkem, eventuálně transamidací esteru 2,6-difluorbenzoové kyseliny, a nebo selektivní hydrolýzou 2,6-difluorbenzonitrilu. 2,6-Difluorbenzonitril je nejnázorněji dostupný z amoxidačního 2,6-dichlorbenzonitrilu výměnou chloru za fluor při vysokých teplotách a ve vhodném prostředí.

Nyní bylo nalezeno, že Diflubenzuron se výhodně připraví způsobem podle tohoto vynálezu, reakcí chlorbenzenového roztoku 1-isokyanato-4-chlorbenzenu s bezvodou suspenzí 2,6-difluorbenzamidů v chlorbenzenu při teplotě 90 až 130 °C. S výhodou lze použít 1-isokyanato-4-chlorbenzenu přímo ve formě chlorbenzenového roztoku, jehož příprava je popsána v čs. autorském osvědčení č. 262295 a také 2,6-difluorbenzamid připravený podle čs. autorského osvědčení č. 264496. Vzájemnou kombinací výše uvedených komponent se vyloučí krystalický Diflubenzofuron, který se separuje filtrací a po promytí chlorbenzenem a nakonec hexanem se vysuší ve vakuové sušárně.

Vlastní syntéza Diflubenzuronu se provádí tak, že se k odvodněné suspenzi 2,6-difluorbenzamidů v chlorbenzenu přepustí chlorbenzenový roztok IKCB a vzniklá směs se vyhřeje na 90 °C. Reakce probíhá při teplotě 90 až 105 °C 4 h a potom dvě hodiny se nechá doreagovat při teplotě 126 až 130 °C. Potom se reakční směs ochladí na 50 °C a Diflubenzuron se odfiltruje. Isolace produktu se dokončí promytím chlorbenzenem a na závěr hexanem. Produkt se suší ve vakuové sušárně při 70 až 75 °C. Z jednotlivých filtrátů se regenerují rektifikací hexan a chlorbenzen.

Uvedeným způsobem popsaná syntéza Diflubenzuronu je charakterizována vysokými výťažky meziproduktů i finálního preparátu v deklarované kvalitě. Výhodou uvedeného postupu je jednodušší technologie v porovnání s 1. variantou, která vyžaduje destilovaný 2,6-difluorbenzoylisokyanát. Menší technologická náročnost i jednoduchost našeho postupu je patrná i ve vztahu k dosud publikovaným údajům 2. varianty. Používání chlorbenze-

CS 272012 B1

nového roztoku IKCB bez jeho separace rektifikací umožňuje současně výrazně snížit možnost ohrožení obsluhy v důsledku infiltrace par IKCB z destilační aparatury.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad provedení

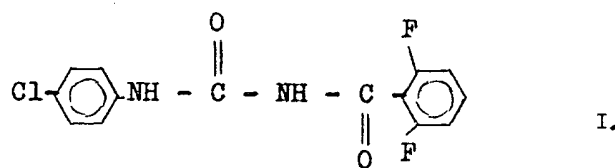
Do 1 litrové baňky bylo předloženo 111,02 g (0,70659 mol) 2,6-difluorbenzamidů a 400 ml chlorbenzenu a potom suspenze odvodněna oddestilováním 125 ml chlorbenzenu. Takto získaná suspenze DFBA pak vnesena do 1,5 l reaktoru a za míchání z odměrky přepuštěno 995 g 12,3 % hmot. roztoku 1-isokyanáto-4-chlorbenzenu v chlorbenzeny (0,797 mol IKCB). Po smíchání surovin potom vsádka zvolna vyhřívána na 90 °C. Reakční směs nejprve při 50 °C tmavne a při teplotách nad 90 °C přechází do světlehnědé barvy. Průběh reakce byl sledován pomocí TLC.

Reakce byla prováděna 4 h při teplotě 90 až 102 °C a potom ještě na doreagování 2 h při 126 až 130 °C. Potom byla reakční směs ochlazená na cca 50 °C a odfiltrována suspenze surového Diflubenzuronu. Surový Diflubenzuron na nuči byl promyt nejprve 2 x 150 ml chlorbenzenu a potom ještě 2 x 300 ml hexanu. Takto bylo získáno 225,44 g pasty Diflubenzuronu, která byla potom sušena ve vakuové sušárně při 70 až 75 °C a získáno 200 g produktu, který byl podle TLC chromatograficky jednotný a teplotou tání 210 až 222 °C (poslední krystalek roztál při 230 °C) zcela odpovídal specifikaci komerčního preparátu uváděné ve Farm Chemicals Handbook "87". Výtěžek Diflubenzuronu 90,9 %.

Hexanový filtrát byl zpracován destilací a získány cca 2 g destilačního zbytku. Z matečného chlorbenzenového filtrátu lze vakuovým zahuštěním filtrátu na cca 15 % původního objemu a krystalizací získat menší množství nezreagovaného 2,6-difluorbenzamidů znečištěného Diflubenzuronem a dále z takto získaného matečného filtrátu získat regenerací zbývající 2. podíl chlorbenzenu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 1-(4-chlorfenyl)-3-(2,6-difluorbenzoyl)močoviny strukturního vzorce



reakcí 1-isokyanáto-4-chlorbenzenu s 2,6-difluorbenzamidem, vyznačující se tím, že k bezvodé suspenzi 2,6-difluorbenzamidů v chlorbenzeny se připustí chlorbenzenový roztok 1-isokyanáto-4-chlorbenzenu, reakce probíhá při teplotě 90 až 130 °C a vyloučený produkt se oddělí.