



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96108660.2

[43]公开日 1997 年 2 月 26 日

[11] 公开号 CN 1143631A

[22]申请日 96.6.24

[30]优先权

[32]95.6.27 [33]DE[31]19523205.4

[71]申请人 SKW特罗斯特贝格股份公司

地址 联邦德国特洛斯伯格

[72]发明人 S·维斯

[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 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备结晶的O-异丙基异脲-氢氯化物的
方法

[57]摘要

描述了一种制备结晶的 O-异丙基异脲-氢氯化物的方法，其中使氨基氰，氯甲脒脲氯化物和异丙醇进行反应，在反应前，当中或以后向反应混合物掺加对质子惰性的有机溶剂，最好选自酮，醚，酯和缩醛并必要时在反应液冷却后分离出结晶的反应产物。以这种方法可得到很纯的并粗结晶形的 O-异丙基异脲-氢氯化物。

权 利 要 求 书

1. 制备结晶的 O - 异丙基异脲 - 氯化物的方法, 其特征是, 使氨基氰、氯甲脒脲 - 氯化物和异丙醇反应, 在反应前、反应中或/和反应后向反应混合物掺加对质子惰性的有机溶剂并必要时在反应液冷却后分离结晶的反应产物。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在温度为 0 - 100 °C 进行反应。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 有机溶剂选自酮, 醚, 酯和缩醛。

4. 按照权利要求 1 - 3 之一的方法, 其特征在于, 氨基氰对氯甲脒脲 - 氯化物的摩尔比为 1: 0.5 - 1: 2。

5. 按照权利要求 1 - 4 之一的方法, 其特征在于, 每 Mol 氨基氰使用 2 - 10Mol, 优选 2.5-3.5Mol 异丙醇。

6. 按照权利要求 1 - 5 之一的方法, 其特征在于, 每 Mol 氨基氰使用有机溶剂的数量为 50 - 1000g, 特别是 300 - 500g。

7. 按照权利要求 1 - 6 之一的方法, 其特征在于, 作为有机溶剂使用丙酮。

8. 按照权利要求 1 - 7 之一的方法, 其特征在于, 作为有机溶剂使用乙酸异丙酯。

9. 按照权利要求 1 - 8 之一的方法, 其特征在于, 由氯化氢和氨基氰在异丙醇中, 任选地在一种其它溶剂的存在下, 制备氯甲脒脲 - 氯化物而无需随后将它分离出来。

10. 按照权利要求 1 - 8 之一的方法, 其特征在于, 通过氨基氰和氯化氢在异丙醇中, 必要时在其他溶剂存在下反应以就地制备由氨基氰和氯甲脒脲 - 氯化物组成的混合物。

11. 按照权利要求 1 - 10 之一的方法, 其特征在于, 在温度为 30 - 60 °C 进行反应。

12. 按照权利要求 1 - 11 之一的方法, 其特征在于, 在反应后冷却反应混合物至温度为 10 - 15 °C。

13. 按照权利要求 12 的方法, 其特征在于, 通过加入结晶的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物孕育处理反应混合物。

14. 通过按照权利要求 1 - 13 的一项的方法得到的结晶的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物。

15. 按照权利要求 14 的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物, 其特征在于, 它具有熔点至少为 80 °C, 特别是至少为 90 °C。

说明书

制备结晶的 O - 异丙基 异脲 - 氢氯化物的方法

本发明涉及一种制备具有高纯度的结晶的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物的方法，该化合物是一种重要的制备植物保护剂和药剂的中间产物。

这种化合物的制备曾多次被描述过，但至今仍不可能获得纯的结晶形的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物。巴斯特尔费尔特(Basterfield)和波韦尔 (Powell) 描述过氨基氰与氯化氢在异丙醇中的反应 (参见 Canad.J.Res.1,261 (1929))。在这里产物是以黄色粘性油的形式生成的，该产物在 - 10 °C 时也不能由醚溶液中结晶出来。

按照美国专利 US 3, 551, 489 和英国专利 GB 1, 194, 313 可通过氨基氰与浓盐酸和一种糖浆形式的异丙醇反应得到 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物，由此虽可得 O - 异丙基异脲苦酸盐，但不能分离出结晶形式的氢氯化物本身。

因此按照现有技术氯化氢或盐酸存在下通过氨基氰与异丙醇反应制备结晶的纯的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物是不可能的，因为在这种反应中只能得到一种油状的或糖浆状的不纯化合物。在工业生产中使用时由这种化合物分离出的苦酸盐是有危害的。

另外这种物质是不可能通过重结晶纯化的，并在有价值的合成中使用不纯物，例如在医药合成中，常常是不可能的或者伴有很大

的困难。

所述方法的另外的缺点在于必须使用气体的氯化氢或浓盐酸操作，这种物质强烈损伤并通过腐蚀毁坏金属材料，如不锈钢。

最后在德国公开说明书 DE - OS 19 48 370 中也描述了在异丙醇中通过加热氯甲脒脲 - 氯化物制备 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物。在冰箱中经较长的放置后这里可得熔点为 57 - 61 °C 的固体产物，但该产物是不纯的仍带有氯甲脒脲 - 氯化物。

这种方法在工业中制备结晶的纯 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物也是不适宜的，因为在低温较长的放置在工业生产中是昂贵的。

另外在氯甲脒脲 - 氯化物与异丙醇反应时放出等摩尔数量的氯化氢，该氯化氢只很慢地并不完全地转化成异丙基氯化物。因此这种反应混合物也含有自由的氯化氢，它有很强的腐蚀性。

此外作为不希望的副产物生成易挥发的异丙基氯化物。分离掉并根除这种氯烃物是很昂贵并费用巨大的，因为不允许这种物质进到环境中，而且异丙基氯化物属于烷基化试剂，众所周知它具有诱变的性能。

最后以这种方法制备的 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物含有不纯物脲，因为众所周知 O - 烷基异脲 - 氢氯化物在加热时分解为脲和烷基卤化物。

因此本发明的任务是，研制成制备 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物的方法，该方法没有现有技术提到的缺点，而是用很少的工业花费并以保护环境的方式能够制备高纯度的结晶产物。

这个任务按照本发明通过下述方法得到解决，使氨基脲、氯甲脒脲 - 氯化物和异丙醇反应，在反应前、反应中或/和反应后向反应混

合物掺加对质子惰性的有机溶剂并必要时在反应液冷却后分离结晶的反应产物。

意外地表明，以这种方法可得到很纯的并粗结晶形的反应产物，该产物可容易地从反应液中分离出来。

在本发明的方法中使氨基氰，氯甲脒脲-氯化物和异丙醇进行反应，在这里可使氨基氰对氯甲脒脲-氯化物的摩尔比在相对宽的界限内变动，与此同时优选避免氯甲脒脲-氯化物明显过量或不足。优选使用氨基氰对氯甲脒脲-氯化物摩尔比为 1: 0.5 至 1: 2 的反应混合物。

按照特别优选的实施例形式使用等摩尔的或近似等摩尔的氨基氰和氯甲脒脲-氯化物的混合物。同样地氨基氰对异丙醇的比例也可在很宽界限内变动，但每摩尔氨基氰使用 2 - 10 摩尔，优选 2.5-3.5 摩尔异丙醇证实是特别有利。

按优选实施例形式可由氯化氢和氨基氰在异丙醇中，任选地在另一种溶剂存在下，例如在醚或酯，优选乙酸异丙酯的存在下制备氯甲脒脲-氯化物而无需随后将它分离出来。

同样可能使由氨基氰和氯甲脒脲-氯化物组成的反应混合物就地通过在异丙醇中任选地在一种其它溶剂的存在下转化过量的氨基氰和氯化氢进行制备。

作为发明本质的可看作是，在反应前、反应中或/和反应后向反应混合物掺加有机溶剂以稀释反应混合物。这里作为有机溶剂优选非质子传递溶剂特别是考虑酮，醚，酯和缩醛并特别优选的加入量为 1Mol 氨基氰 50 - 1000g，特别是 300 - 500g 有机溶剂。

作为优选的有机溶剂使用丙酮或乙酸异丙基酯。当然还可使用

其他的醚，例如乙醚或四氢呋喃，及酯，例如乙酸乙酯，或缩醛，如乙醛二甲基乙缩醛。反应优选在 0 和 100 °C 之间并特别优选在 30 - 60 °C 进行，相对来说是非关键性的，举例来说意即可先放氨基氰和异丙醇然后加氯甲脒脲 - 氯化物。也可不这样，直接先放异丙醇再先后加入氨基氰和氯甲脒脲 - 氯化物或同时加入。

在进行反应或加入有机溶剂以后特别是在相对高温操作时然后优选冷却至 10 - 15 °C 并将此时生成的结晶反应产物按照已知方法，特别是通过过滤分离出来。通过用 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物接入品种可加速结晶。

用这种方法以工业上较简单的方式由廉价的原料氨基氰和氯甲脒脲 - 氯化物制备 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物是可能的，其中不需要浓缩反应液和/或接着在低温放置较长时间。

另外通过本发明的方法得到的高纯度 O - 异丙基异脲 - 氢氯化物，该物质比现有技术生产的已知产物具有明显的更高的熔点。优选熔点至少为 80 °C，特别优选至少为 90 °C 并最优选范围为 95 - 100 °C。

本发明的另一优点是，既没有氯化氢也没有异丙基氯化物释放出来，此外在本发明的方法中氯甲脒脲 - 氯化物中的所有的氯都被加以利用，而按现有技术一半的氯含量作为不希望的副产物转化为异丙基氯化物。

基于这种特殊的优点本发明方法特别好地适于工业生产规模。

下面的实施例应对发明进一步说明。

实施例

实施例 1

向 126.6g(3.0Mol)99.6%结晶的氨基氰 (SKW 氨基氰 F1000) 在 625g 异丙醇中的溶液在搅拌情况下在 20 ℃ 加入 345g (3.0Mol) 氯甲脒鎓 - 氯化物 (SKW Trostberg AG) 。接着加热反应混合物至 30 ℃ 并在此温度搅拌直至可证明在反应混合物中不再有氨基氰为至。(氨基氰的检测用氨的硝酸银溶液进行)。反应时间为 130 小时。然后掺入 1245g 丙酮。在 15 ℃ 再搅拌 6 小时。吸滤出结晶的沉淀, 用 190g 丙酮洗涤并在真空干燥箱中在 50 ℃ 和 20 毫巴干燥。产量为 518g (3.74Mol) O - 异丙基异脒 - 氢氯化物, 熔点 98 - 99 ℃ (毛细管在熔块中), 文献熔点为 57 - 61 ℃ (DE 1948 370) 。

产物元素分析为下列结果 (以百分数计) :

C	计算值	34.66	实测值	34.56
H	计算值	8.00	实测值	7.97
Cl	计算值	25.58	实测值	25.60
N	计算值	20.21	实测值	20.34

脒 <0.10%

实施例 2

使 253.2g(6.0Mol)99.6%结晶的氨基氰(SKW 氨基氰 F1000)溶入 650g 异丙醇和 1500g 乙酸异丙基酯组成的混合物中。在搅拌和外部冷却情况下向此溶液中这样导入 218.8g(6.0Mol)氯化氢, 使其内部温度不超过 15 ℃。

接着加热由 126.1g(3.0Mol) 氨基氰和 345g (3.0Mol) 氯甲脒鎓氯化物组成的反应混合物至 50 ℃ 并在此温度搅拌 16 小时。此后冷却至 15 ℃ 并在此温度再搅拌 6 小时。吸滤出结晶的残余物, 用丙

酮洗涤并在真空在 15 毫巴干燥，产量为 682g (49.2 %) 纯 O - 异丙基脲 - 氢氯化物，熔点为 98 °C。

实施例 3

先放置 160g 异丙醇并加热至 60 °C，在此温度在很好搅拌下在 4 小时期间内分批按等摩尔数量加入 42.1g(1.0Mol) 99.8% 结晶的氨基氰 (SKW 氨基氰 F1000) 和 115g (1.0Mol) 氯甲脒鎓 - 氯化物。此后在 60 °C 继续搅拌 6 小时。在加入 300g 丙酮后冷却至 14 °C 并在水冷却下继续搅拌 4 小时。吸滤出结晶的反应产物，用 80g 丙酮洗涤并在真空干燥箱中在 50 °C/15 毫巴干燥。

产量: 224g (1.62Mol) O - 异丙基异脲 - 氢氯化物; 熔点 97 - 99 °C。