



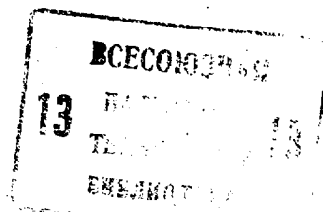
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1318157** **A3**

(51) 4 C 07 D 233/72 // A 61 K 31/415

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 3285400/23-04
(22) 26.05.81
(31) 8012238
(32) 29.05.80
(33) FR
(46) 15.06.87. Бюл. № 22
(71) Рон-Пуленк Агрошми (FR)
(72) Жорж Гро и Марк Молэн (FR)
(53) 547.781.785.07(088.8)
(56) Патент Франции № 2148868,
кл. C 07 D 49/00, опублик. 1973.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
1-КАРБАМОИЛ-3-(3,5-ДИХЛОРФЕНИЛ)-ГИ-
ДАНТОИНА

(57) Изобретение касается производ-
ных 1-карбамоил-3-(3,5-дихлорфенил)-
-гидантоина, в частности соединений
формулы $C_1H_2-C_6H_3-N-C(O)-CH_2-NK-C=O$,
где K - $-C(O)-N(R_1R_2)$; R_1 - C_1-C_4 -
алкил или фенил; R_2 - H или C_1-C_4 -ал-
кил, которые могут найти применение

в сельском хозяйстве как активные
соединения. Цель - новый способ полу-
чения новых соединений. Синтез пос-
ледних ведут из соответствующего
гидантоина и фосгена в инертном орга-
ническом растворителе в присутствии
акцептора кислоты. Полученное хлор-
карбонильное производное 3-(3,5-ди-
хлорфенил)-гидантоина обрабатывают
первичным или вторичным амином
 HNR_1R_2 , где R_1 и R_2 - указаны вы-
ше, при 30-75°C в инертном органи-
ческом растворителе в присутствии
триэтиламина. Преимущественно в ка-
честве акцептора кислоты используют
триэтиламин или диметиламинопиридин
и процесс проводят при 70-100°C или
используют пиридин при температуре
120-130°C и давлении 1-5 бар. Дан-
ный способ позволяет получить целе-
вые соединения с высоким выходом.
1 з.п. ф-лы, 2 табл.

(19) **SU** (11) **1318157** **A3**

Изобретение относится к способу получения новых производных I-карбамоил-3-(3,5-дихлорфенил)-гидантоина, которые могут найти применение в сельском хозяйстве.

Цель изобретения - новый способ получения новых производных гидантоина, обладающих ценными свойствами.

Пример 1.

Первый этап. В пятигорловый реактор емкостью 1 л с холодильником заливают последовательно 300 мл хлорбензола, с размешиванием около 40 г (0,4 моль) жидкого фосгена и после прекращения размешивания 61,3 г (0,25 моль) (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоина. Реактор нагревают в течение 1 ч до 75°C. Жидкая среда охладителя поддерживается при температуре, обеспечивающей конденсацию фосгена. В реактор, охлажденный до 30°C, заливают в течение 10 - 15 мин 25 г (0,25 моль) триэтиламина. Температура повышается за 3,5 ч до 130°C. Жидкость охладителя поддерживается при температуре конденсации растворителя и дегазации хлористоводородной кислоты.

Второй этап. Полученную на предыдущем этапе среду охлаждают до 35°C и в реактор в течение 15 мин вливают 14,7 г (0,25 моль) изопропиламина, а потом - 25 г (0,25 моль) триэтиламина, выдерживают 20 мин при температуре 75°C. Потом охлаждают до 20°C. Далее вливают 300 мл 5%-ной серной кислоты и энергично размешивают 30 мин. После декантации водной фазы производят промывку хлорбензольной фазы дистиллированной водой. Хлорбензольный слой сушат на безводном сульфате натрия и потом концентрируют под вакуумом. Получают 80 г (97%) продукта с т.пл. 130°C, содержащего 91,5% изопропилкарбамоил-1-(дихлор-3,5-фенил)-гидантоина.

Пример 2. Поступают аналогично первой фазе примера 1, только в конце реакции изолируют промежуточный продукт. Получают белое твердое вещество с т.пл. 202°C.

Рассчитано, %: С 39,06; Н 1,64; Cl 34,58; Н 9,11; О 15,61.

Найдено, %: С 39,09; Н 1,45; Cl 34,24; Н 9,18; О 15,62.

Инфракрасный спектрографический анализ обнаружил наличие полос 1830 - 1820, 1760 и 7120 см⁻¹, харак-

терных для карбонильных групп, соответствующих хлоркарбонил-1-(дихлор-3,5-фенил)-гидантоину.

Примеры 3-7. Поступают аналогично примеру 1, заменив на втором этапе изопропиламин эквивалентным количеством соответственно этиламина, n-пропиламина, анилина и диметиламина. Результаты приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Использованный амин	Т.пл. °C	Выход, %
15 n-Пропиламин	92	99
Фениламин	182	99
Этиламин	152	97
20 N,N-Диметил-амин	162	98

Пример 8. Использование изопропиламина в качестве акцептора кислоты.

В суспензию 9,2 г (0,03 моль), полученного в примере 2 хлоркарбонил-1-(дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоина в 80 мл хлорбензола, вливают в течение 20 мин раствор 3,6 г (0,06 моль) изопропиламина в 20 мл хлорбензола. Поддерживают температуру не более 30°C. Спустя час после перемешивания добавляют 150 мл хлорбензола. Органический раствор промывают 100 мл водного раствора 3,6%-ной хлористоводородной кислоты. После сушки и концентрирования при пониженном давлении получают 9,9 г твердого вещества, плавящегося при 135°C, представляющего собой изопропилкарбамоил-1-(дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоин.

Пример 9-13. Один моль органического основания (можно с избытком) выливают при 20 - 30°C на суспензию 1 моль (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоина в предварительно приготовленной смеси 1,5 моль фосгена в 1100 мл хлорбензола. Некоторое время реакционную среду нагревают. В течение одного из опытов фосгенизацию осуществляют в автоклаве с давлением около 3 бар. Полученный хлоркарбонил изолируют, потом его используют в реакции конденсации, описанной в примере 1.

Различные условия фосгенизации, полученные выходы промежуточного хлоркарбонила и изопропил-1-(дихлор-

-3,5-фенил)-3-гидантоина, указаны в табл. 2, где ТЭА - триэтиламин, ДМАП - диметиламинпиридин.

Т а б л и ц а 2

При- мер	Акцептор кис- лоты	Вспомогатель- ное основа- ние	Темпе- ратура, °C	Длитель- ность нагрева, ч	Выход, %, молярный (к реактиву)	
					хлор- карбо- нила	ипроди- она
9	ТЭА	-	80	12	91	86
10	ДМАП	-	100	5	91	82
11	ТЭА 90%	ДМАП (10%)	80	5	81	-
12	Пиридин (10% избыток)	-	70-75	10	88	-
13	Пиридин (под давлением)	-	120-130	1	93	74

П р и м е р 14. Для проведения фосгенизации в реактор, снабженный охладителем, при 20°C помещают: (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоин 1 моль, диатрий карбонат 2 моль, диметиламинопиридин 0,09 моль и хлорбензол 1100 мл. Затем приливают 2 моль фосгена.

Реакционную смесь выдерживают при 80°C в течение 1 ч 30 мин, а потом столько же при 105°C. Минеральную часть отфильтровывают в горячем состоянии (110°C) полученный кек дважды промывают по 50 мл горячего хлорбензола (130°C).

Получают суспензию хлоркарбонил-1 (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоина. Выход 94%.

Конденсация процесса осуществляется аналогично примеру 1 (второй этап).

Получают изопропилкарбоил-1 (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоин. Выход 92%.

П р и м е р 15. Для фосфогенизации в реактор с холодильником помещают: (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоин 1 моль, диатрийкарбонат 2,5 моль, бисульфат тетрабутиламмония 0,036 моль.

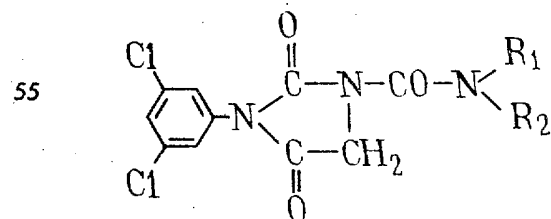
Затем вливают 4 моль фосгена и реакционную смесь выдерживают

1 ч 30 мин при 80°C. Затем нагрев продолжают еще 1 час 30 мин при 105°C. Всю суспендированную минеральную часть отфильтровывают в горячем состоянии (110°C) и кек дважды промывают по 50 мл хлорбензола при 130°C.

Конденсацию осуществляют аналогично примеру 1 (второй этап). Полученный продукт отделяют испарением растворителя после кислой и нейтральной промывки хлорбензолового раствора. В этих условиях получают продукт, содержащий 94% изопропилкарбамоил-1 (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоин. Выход 92%.

Этот опыт повторяют, используя в процессе фосгенизации не 0,036 моль карбоната, а 0,018 моль. Получают изопропилкарбамоил-1 (дихлор-3,5-фенил)-3-гидантоин в количестве 80%.

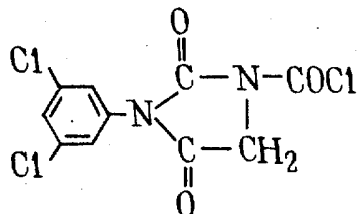
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я
1. Способ получения производных 1-карбамоил-3-(3,5-дихлорфенил)-гидантоина формулы



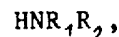
где R_1 - C_1-C_4 =алкил или фенил;

R_2 - водород или C_1-C_4 =алкил,

отличающийся тем, что 3-(3,5-дихлорфенил)-1-гидантоин подвергают взаимодействию с фосгеном в инертном органическом растворителе в присутствии акцептора кислоты и полученное хлоркарбонильное производное 3-(3,5-дихлорфенил)-гидантоина формулы



подвергают взаимодействию с первичным или вторичным амином формулы



5 где R_1 и R_2 имеют указанные значения, в инертном органическом растворителе в присутствии триэтиламина при 30 - 75°C с выделением целевого продукта.

10 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве акцептора кислоты используют триэтиламин или диметиламинопиридин и процесс проводят при 70 - 100°C или используют пиридин и процесс проводят при 120 - 130°C под давлением 1 - 5 бар.

Составитель Г. Жукова

Редактор М. Келемеш

Техред Н. Глушенко

Корректор С. Черни

Заказ 2439/57

Тираж 372

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4