



Patent beschränkt  
aufrechterhalten nach  
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C 07 D 213/34**  
C 07 D 213/04  
C 07 D 295/215  
G 03 C 1/30

### DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

---

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 07 D / 321 887 0	17. 11. 88	13. 06. 91	02. 11. 95

---

(30) Unionspriorität:  
—

---

(72) Erfinder: Böckelmann, Jürgen, Dipl.-Chem., 06110 Halle, DE; Willscher, Ulf, Dipl.-Chem., Halle, DE; Großmann, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 06217 Merseburg, DE; Fanghänel, Egon, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 06114 Halle, DE; Gragert, Reinhard, Dipl.-Chem., 06766 Wolfen, DE; Roth, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 06122 Halle, DE

(73) Patentinhaber: Filmfabrik Wolfen GmbH, PF 1259, 06755 Wolfen, DE; Land Sachsen-Anhalt, vertreten durch den Kultusminister, Breiter Weg 31, 39104 Magdeburg, DE

(74) Vertreter: Matschke, Wolfgang, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle

---

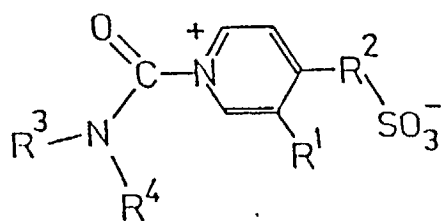
### (54) Verfahren zur Herstellung von Carbamoylpyridyliumverbindungen

---

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 3 410 925 A1 Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. E 4, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1983, S. 338, Kap. 3, 1. Absatz, Zeile 2/3; S. 339, 2. Absatz;

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von Carbamoyl-pyridylumverbindungen der allgemeinen Formel

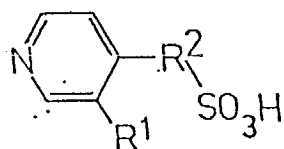


worin

- R<sup>1</sup> = Wasserstoff, Alkyl, subst. Alkyl, Alkenyl, subst. Aryl und Heterocyclus,  
 R<sup>2</sup> = Alkylen, vorzugsweise im Bereich von C 1 bis C 4,  
 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = Alkyl, Alkylen, Aryl, subst. Aryl oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls subst. Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppen bilden,

bedeuten,

durch Umsetzung einer Pyridinalkansulfonsäure der allgemeinen Formel

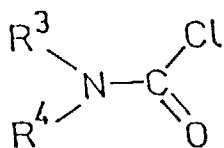


worin

- R<sup>1</sup> = Wasserstoff, Alkyl, subst. Alkyl, Alkenyl, subst. Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, subst. Aryl und Heterocyclus,  
 R<sup>2</sup> = Alkylen, vorzugsweise im Bereich von C 1 bis C 4,

bedeuten,

mit einem Carbamoylchlorid der allgemeinen Formel

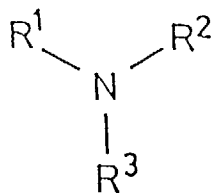


worin

- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = gleich oder verschieden Alkyl, Aryl subst. Heterocyclus  
 oder  
 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls subst. Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppe

bedeuten,

in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiärenamins **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Lösungsmittel Acetonitril und als tertiäres Amin eine Hilfsbase der allgemeinen Formel



verwendet, worin

- R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> = gleich oder verschieden Alkyl, subst. Alkyl, Aryl, subst. Aryl und Cycloalkyl  
 bedeuten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonaten in reiner Form. 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-Verbindungen werden bekanntlich durch Umsetzung von Pyridin bzw. eines substituierten Pyridins mit einem Carbamoylhalogenid erhalten (DE 2 225 230; DE 2 439 551). Beim Einsatz von Pyridin und N, N-Dialkylcarbamoylchlorid werden z. B. ölige Produkte erhalten (GB 1 535 809).

Diese öligen Produkte können durch Reinigungsverfahren, z. B. Vermischen mit einem unpolaren Lösungsmittel, zur Kristallisation gebracht werden, was eine zusätzliche Arbeitsstufe bedeutet. Es ist auch möglich, Verbindungen dieses Typs in Substanz herzustellen und die öligen Produkte durch Sublimation zu reinigen. In DE 2 439 551 wird Pyridin in Dimethylformamid in Gegenwart von Natriummethylat-Methanol mit Carbamoylchloriden umgesetzt.

Bei dieser Arbeitsweise werden die Carbamoylverbindungen im Gemisch mit Natriumchlorid erhalten. Die Ausbeuten in Carbamoyl-pyridylum-Verbindungen sind gering, weil Acylpyridylum – also auch Carbamoyl-pyridylum-Verbindungen mit Alkoholen oder Aminen heftig reagieren können.

Deshalb ist die Umsetzung in Alkohol, wie sie in Chem. Ber. 40, 1831 (1907) beschrieben ist, nicht zu empfehlen. Carbamoyl-pyridylum-Verbindungen zerfallen in Acetonitril in die Ausgangsprodukte Pyridin und Carbamoylchlorid (J. Phys. Chem. 68, 3149 [1964]).

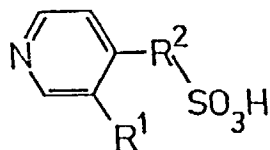
1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-Verbindungen werden bevorzugt als Härtungsmittel für Gelatineschichten in Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien verwendet.

Dazu ist erforderlich, sie in Wasser oder in einem organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel zu lösen. Das ist bei öligen Produkten sehr ungünstig.

Aufgrund der deutlichen Beeinflussung der fotografischen Eigenschaften von Silberhalogenidemulsionen durch Chlorid-, Bromid- oder Iodidionen ist es von großem Nachteil, Salze dieser Verbindungen in die fotografische Schicht einzubringen. In einigen Patentschriften z. B. CH 596 577 wird das Chlorid gegen Tetrafluorborat ausgetauscht, was einen zusätzlichen Aufwand erfordert. Außerdem können Salze auf der Oberfläche der fotografischen Schicht nach dem Trocknen kristallisieren, was äußerst nachteilig für die optische Klarheit der gehärteten fotografischen Materialien ist.

Ziel der Erfindung ist es, auf einfache Weise 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonate herzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonaten aus Pyridinalkylsulfonsäuren und den entsprechenden Carbamoylchloriden zu entwickeln, das mit hoher Effektivität arbeitet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man eine Pyridinalkylsulfonsäure der allgemeinen Formel



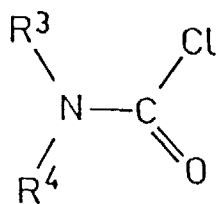
worin

R<sup>1</sup> = Wasserstoff, Alkyl, subst. Alkyl, Alkenyl, subst. Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, subst. Aryl und Heterocyclus

R<sup>2</sup> = Alkylen, vorzugsweise im Bereich C 1 bis C 4

bedeuten,

in Acetonitril als Lösungsmittel derart mit einem Carbamoylchlorid der allgemeinen Formel

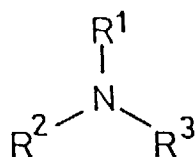


worin

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = gleich oder verschieden Alkyl, Aryl, subst. Aryl, Heterocyclus oder

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppe bedeuten

umsetzt, daß das gebildete Produkt in der heißen Reaktionslösung auskristallisiert und der dadurch entstehende Wärmeüberschuß in ausreichender Weise abgeführt werden kann. Erfindungsgemäß wird dabei eine Hilfsbase verwendet, die der allgemeinen Formel



entspricht und worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> gleich oder verschieden Alkyl, subst. Alkyl, Aryl, subst. Aryl oder Cycloalkyl, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> einen carbocyclischen Ring bilden können,

bedeuten.

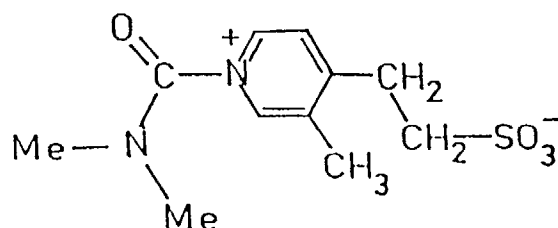
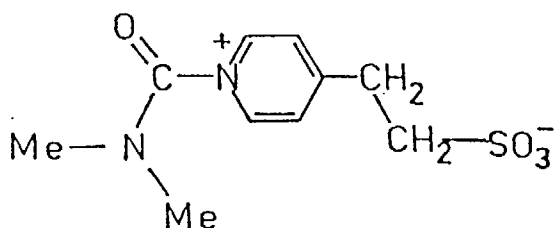
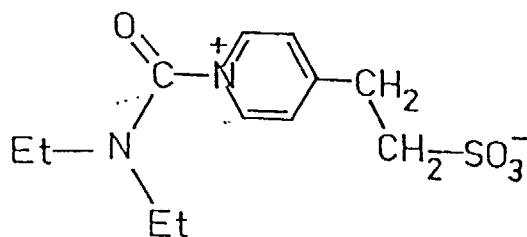
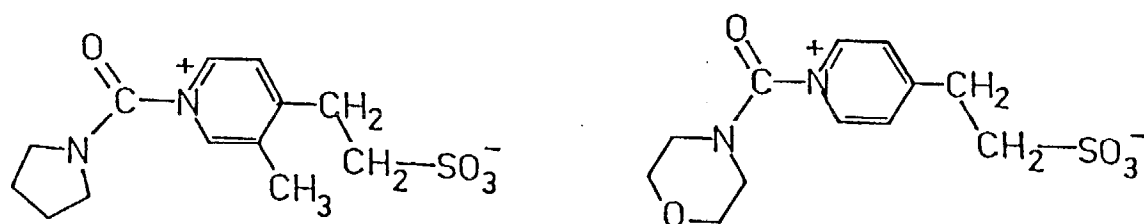
Entgegen der Aussage von J. phys. Chem. 68, 3149 (1964) ist die Umsetzung in Acetonitril ohne Ausbeuteverlust möglich. Da die Hydrochloride der hier verwendeten Hilfsbasen in Acetonitril in der Wärme leicht löslich sind, können diese vom Produkt gut getrennt werden.

Dabei ist es vorteilhaft, das Lösungsmittel Acetonitril mit der Hilfsbase vorzulegen und die Pyridinsulfonsäure unter Rühren zuzugeben. Hierbei fallen die 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonate in reiner Form und nicht im Gemisch mit Natriumchlorid oder anderen Salzen an, wie in der Patentliteratur beschrieben. An die Härtungsmittel werden bezüglich ihrer chemischen Reinheit sehr hohe Anforderungen gestellt, da sich bereits geringste Mengen an Verunreinigungen negativ auf die fotografische Leistungsfähigkeit der Systeme auswirken. Deshalb ist es besonders günstig, daß hier reine Produkte erhalten werden. Es sind in allen Fällen weiße, kristalline Substanzen, die sich in Wasser in hoher Konzentration rückstandslos lösen. Die bei diesem Verfahren eingesetzten Hilfsbasen fallen als Hydrochloride an und können in geeigneter Weise zu den freien Aminen aufgearbeitet werden.

Auch läßt sich das für die Umsetzung benötigte Acetonitril nach Destillation und Trocknen wieder einsetzen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können im Vergleich zum Stand der Technik auf einfache Weise bzw. ohne zusätzliche Schritte 1-Carbamoyl-pyrid-4-ylum-alkansulfonate hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil ist, daß diese Carbamoylverbindungen rein erhalten werden und nicht wie üblich, im Gemisch mit z. B. Natriumchlorid, so daß sie besonders für die fotografische Industrie geeignet sind.

Die folgende Aufzählung hat beispielhaften Charakter und soll den Umfang der Erfindung nicht einschränken.



## Ausführungsbeispiele

Nach dem Vergleichsbeispiel wurde versucht, das Natriumsalz des 2-(1-Morpholinocarbamoyl-pyrid-4-ylum) ethan-1-sulfonates herzustellen.

### Beispiel 1

(Vergleichsbeispiel)

Eine Suspension aus 1,04 g Natrium in 200 ml Methanol wird unter Rühren in eine Mischung von 8,45 g p-Pyridinethansulfonsäure und 200 ml trockenem DMF getropft.

Anschließend gibt man 7,50 g Morpholino-carbamoylchlorid tropfweise zu und läßt die Reaktionslösung über Nacht stehen.

Das Produkt wird nun in 650 ml Ether ausgefällt und abgesaugt.

Fp.: 143–147 °C

Ausb.: 9,63 g (60 %)

Das Produkt fällt hier als Doppelsalz mit NaCl in einer relativ niedrigen Ausbeute an.

### Beispiel 2

1,87 g (0,01 mol) Pyridin-4-ethan-2-sulfonsäure werden mit 1,45 ml (0,01 mol) Triethylamin in 10 ml Acetonitril gelöst und am Rückfluß erhitzt.

Anschließend tropft man 1,50 g (0,01 mol) Morpholino-carbamoylchlorid zu.

Nach kurzzeitiger Gelbfärbung der Lösung fällt ein weißer Feststoff aus. Diesen saugt man nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß heiß ab und kocht den Filterkuchen nochmals in 15 ml Acetonitril aus.

Fp.: 178–181 °C

Ausb.: 2,33 g (77,6 %)

Das zwitterionische Produkt fällt in reiner Form in Gestalt nadelförmiger Kristalle an.

### Beispiel 3

Die Verfahrensweise ist analog 2.

Es werden 26,88 g Dimethylaminocarbamoylchlorid und 46,78 g Pyridin-4-ethan-2-sulfonsäure eingesetzt. Kurze Zeit nach dessen Zugabe fällt das Produkt aus und wird heiß abgesaugt. Nach nochmaligem Auskochen in 100 ml Acetonitril erhält man einen weißen kristallinen Feststoff.

Fp.: 175–178 °C

Ausb.: 47,53 g (73,60 %)