



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

201012

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 125/03

(22) Přihlášeno 13 07 78

(21) (PV 2616-79)

(32)(31)(33) Právo přednosti
od 17 09 77 (P 27 41 980.3)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 12 79

(45) Vydáno 15 01 84

(72) Autor vynálezu

KOENIG KARL-HEINZ dr., FRANKENTHAL, REITEL CHRISTIAN dr., HEIDELBERG
a MANGOLD DIETRICH dr., NECKARGEMÜND (NSR)

(73) Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Způsob výroby halogenidů alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny

Vynález se týká způsobu výroby halogenidů alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny reakcí halogenidů N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny s halogenvodíkem při teplotě -78 až +80 °C.

Z Angewandten Chemie, sv. 74 (1962), str. 848 až 855 je známa reakce chloridů alkylkarbamové kyseliny s elementárním chlorem za vzniku odpovídajících chloridů alfa-chloralkylkarbamové kyseliny. Přitom vznikající produkty jsou však směsmi, a to jak s ohledem na stupeň halogenace, tak i na polohu vstupujících atomů halogenu. Tento postup je s ohledem na výtěžek a na čistotu konečné látky, jakož i s ohledem na jednoduchost a hospodárnost provozu neuspokojující.

Nyní bylo zjištěno, že halogenidy alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny obecného vzorce I



v němž

R⁴ znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku a

X znamená atom halogenu,

se získají výhodně tím, že se halogenidy N-terc.alkyl-N-(1-alkyl)karbamové kyseliny obecného vzorce II



v němž

R^1 , R^2 a R^3 mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné a znamenají alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

R^4 a X mají shora uvedený význam,

uvádějí v reakci s nadbytkem halogenovodíku při teplotě od -78 do $+80$ °C.

Podle vynálezu se vyrábějí nové halogenidy alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny obecného vzorce I



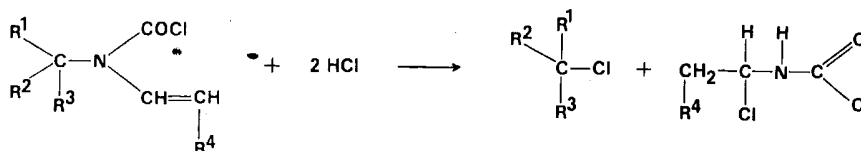
v němž

R^4 znamená atom vodíku nebo alkylový zbytek s 1 až 20 atomy uhlíku a

X znamená atom halogenu.

Podle vynálezu se vyrábějí nové halogenidy alfa-halogenetylkarbamové kyseliny, zejména nový chlorid alfa-chloretylkarbamové kyseliny.

V případě halogenidů N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny, například chloridů, dochází v souladu s reakčním schématem kvantitativně k fragmentaci na terc.alkylchlorid a chlorid alfa-chloretylkarbamové kyseliny:



Ve srovnání se známým způsobem skýtá postup podle vynálezu jednodušší a hospodárnější způsobem halogenidy alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny v lepším výtěžku a vyšší čistotě. Zpracování je podstatně jednodušší vzhledem k tomu, že se nezískává reakční směs bohatá na různé složky.

Reakce halogenidů terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny, zejména chloridů s halogenovodíkem, zejména s chlorovodíkem, umožňuje vyrábět ve zvláště čistém stavu a za šetrných reakčních podmínek halogenid, který je stabilní za tepla, zejména chlorid alfa-chloralkylkarbamové kyseliny, zatímco při působení elementárního halogenu na chloridy alkylkarbamové kyseliny (Ang., citováno shora) se získávají směsi produktů co do polohy vstupujícího atomu halogenu, jakož i co do stupně halogenace. Terc.alkylhalogenid, který současně vzniká při reakci, je za obvyklých reakčních podmínek inertní a nemusí se tudíž zpravidla při dalších reakcích chloridu alfa-chloralkylkarbamové kyseliny odstraňovat.

Všechny tyto výhodné výsledky jsou překvapující vzhledem k tomu, že s ohledem na velmi reaktivní výchozí látky bylo nutno počítat se vznikem nejrozumnějších reakčních produktů.

Nutno také zdůraznit, že alfa,beta-nenasycené dusíkaté sloučeniny se velmi snadno působením kyselin polymerují nebo hydrolyzují. Tak například N-vinylpyrrolidon přechází působením již nepatrných množství anorganických kyselin na směs oligomerů (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, sv. 14, str. 261). V Bull. Soc. Chim. Belg., sv. 65, str. 291 až 296 (1956) se poukazuje na to, že vinylisokyanát se působením vodného 12 N roztoku kyseliny chlorovodíkové v acetonu hydrolyzuje na acetaldehyd.

Používá se halogenvodíku, výhodně bromovodíku a zejména chlorovodíku v nadbytku, výhodně v množství od 2 do 2,2 mol halogenvodíku na 1 mol halogenidu N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny.

Jako terciární alkylové zbytky R^1 , R^2 a R^3 , které mohou být stejné nebo rozdílné, přicházejí v úvahu zbytky se 4 až 18, zejména se 4 až 12 atomy uhlíku. Zejména nutno uvést terc.butylový a terc. amylový zbytek. V souhlase s tím mohou zbytky R^1 až R^3 znamenat v uvedeném vzorci alkylové zbytky s 1 až 6 atomy uhlíku, zejména zbytek metylový nebo zbytek etylový. R^4 znamená výhodně vodík nebo alkylový zbytek s 1 až 20, zejména s 1 až 12, výhodně s 1 až 6 atomy uhlíku; výhodně znamenají vodík, metyl nebo etyl.

Reakce se provádí při teplotě od -78 do $+80$ °C, výhodně od $+40$ do -78 °C, výhodně od -10 do 20 °C, za atmosférického tlaku nebo za tlaku, výhodně při 0,07 až 0,2 MPa, a to kontinuálně nebo diskontinuálně. Reakce se může provádět bez rozpouštědla, účelně se však používá rozpouštědel, která jsou za reakčních podmínek inertní. Vzhledem k reaktivitě vznikajících halogenidů alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny se pracuje výhodně za bezvodých podmínek. Principiálně lze pracovat však také s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Výhodně se pracuje v rozpouštědlech, která při další reakci konečné látky, zejména chloridu alfa-chloretylenkarbamové kyseliny, slouží jako reakční prostředí.

Jako rozpouštědla přicházejí například v úvahu aromatické uhlovodíky, jako toluen, etylbenzen, o-, m-, p-xylen, isopropylbenzen, metyl-naftalen, aromatické étery; halogenované uhlovodíky, zejména chlorované uhlovodíky, například tetrachloretylen, 1,1,2,2- nebo 1,1,2,2-tetrachlorethan, amylchlorid, cyklohexylchlorid, 1,2-dichlorpropan, metylchlorid, dichlorbutan, isopropylbromid, n-propylbromid, butylbromid, chloroform, etyljodid, propyljodid, chlornaftalen, dichlornaftalen, tetrachlormetan, 1,1,1- nebo 1,1,2-trichlorethan, trichloretylen, pentachlorethan, 1,2-dichlorethan, 1,1-dichlorethan, n-propylchlorid, 1,2-cis-dichloretylen, n-butylchlorid, 2-, 3- a iso-butylchlorid, chlorbenzen, fluorbenzen, brombenzen, jodbenzen, o-, p- a m-dichlorbenzen, o-, p- nebo m-dibrombenzen, o-, m-, p-chlortoluen, 1,2,4-trichlorbenzen, 1,10-dibromdekan, 1,4-dibrombutan; étery, například etylenpropyléter, metyl-terc.butyléter, n-butyletyléter, di-n-butyléter, diisobutyléter, diisoamyléter, diisopropyléter, anisol, fenetol, cyklohexylmetyleter, diethyleter, etylen-glykoldimethyleter, tetrahydrofuran, dioxan, thianisol, beta,beta'-dichlordietyléter; ketony, jako metyletylketon, aceton, diisopropylketon, dietylketon, metylisobutylketon, mesityloxid, acetofenon, cyklohexanon, etylisoamylketon, diisobutylketon, metylcyklohexanon, dimethylcyklohexanon; estery, jako metylacetát, n-propylacetát, metylpropionát, butylacetát, etylformiát, metylester ftalové kyseliny, metylester benzoové kyseliny, etylacetát, fenylacetát a výše vroucí estery; alifatické nebo cykloalifatické uhlovodíky, například pentan, heptan, pinan, nonan, benzinové frakce vroucí v rozmezí od 70 do 190 °C, cyklohexan, metylcyklohexan, dekalin, petroléter, hexan, ligroin, 2,2,4-trimethylpentan, 2,2,3-trimethylpentan, 2,3,3-trimethylpentan, oktan a odpovídající směsi.

Koncentrace roztoků chloridů N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny se může měnit v širokých mezích. Výhodně se používá rozmezí koncentrací 1 až 50 % hmot.

Reakce se může provádět tímto způsobem:

Směs výchozích látek a účelně rozpouštědla se po dobu 0,1 až 4 hodiny udržuje při reakční teplotě. Halogenid N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny se předkládá účelně

v inertním rozpouštědle a při teplotě například od -10 až do 0°C se zavádí plynný halogenvodík. Po ukončení reakce se reakční roztok nějakou dobu míchá, například 15 minut, a nadbytečný halogenvodík se vypudí pomocí dusíku. Potom se reakční produkt oddělí ze směsi obvyklým způsobem, například krystalizací a filtrací.

Halogenidy alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny vyrobené postupem podle vynálezu, zejména chlorid alfa-chloretylkarbamové kyseliny, jsou cennými výchozími látkami pro výrobu lakařských surovin, prostředků pro úpravu textilií, barviv, farmaceutik a prostředků pro ochranu rostlin.

V následujících příkladech provedení jsou díly míněny díly hmotnostní.

P ř í k l a d 1

161,5 dílu chloridu N-terc.butyl-N-vinylkarbamové kyseliny se předloží při 0°C a přidá se během 60 minut 75 dílů chlorovodíku (plynného). Reakční směs se míchá 15 minut při této teplotě a nadbytečný chlorovodík se vypudí pomocí dusíku. Terc.butylchlorid se odpaří za sníženého tlaku a chlorid alfa-chloretylkarbamové kyseliny se překrystaluje v chloridu uhličitém. Získá se 136 dílů produktu (95 % teorie). Teplota tání 20 až 21°C .

P ř í k l a d 2

Při teplotě 10°C se předloží 175,5 dílu chloridu N-terc.amyl-N-vinylkarbamové kyseliny a za míchání se zavádí 75 dílů chlorovodíku. Po ukončení reakce se reakční směs dále míchá ještě 30 minut při teplotě místnosti a nadbytečný chlorovodík se vypudí dusíkem.

Za sníženého tlaku se odpaří terc.amylchlorid. Zbude 130 dílů (91,5 % teorie) chloridu alfa-chloretylkarbamové kyseliny o teplotě tání 20°C .

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby halogenidů alfa-halogenalkylkarbamové kyseliny obecného vzorce I

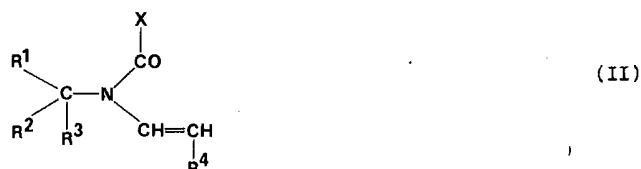


v němž

R^4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku a

X znamená atom halogenu,

vyznačující se tím, že se halogenidy N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamové kyseliny obecného vzorce II



v němž

R^1 , R^2 a R^3 jsou stejné nebo vzájemně rozdílné a znamenají alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

R^4 a X mají shora uvedený význam,

uvádějí v reakci s nadbytkem halogenvodíku při teplotě od -78 do $+80$ °C.