

①²

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: **78100284.5**

⑤¹ Int. Cl.²: **C07C125/03**

②² Anmeldetag: **30.06.78**

③⁰ Priorität: **16.07.77 DE 2732284**
17.09.77 DE 2741980

⑦¹ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

④³ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79**
Patentblatt 79/2

⑦² Erfinder: **Koenig, Karl-Heinz, Dr., Pierstrasse 8a, D-6710 Frankenthal (DE)**
Reitel, Christian, Dr., Kleingemuender Strasse 75, D-6900 Heidelberg (DE)
Mangold, Dietrich, Dr., Hermann-Walker-Strasse 49, D-6930 Neckargemuend (DE)

⑧⁴ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL**

⑤⁴ **Alpha-Halogenalkylcarbamidsäurehalogenide und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⁷ α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogenide und Verfahren zur Herstellung von α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogeniden durch Umsetzung von Vinylisocyanat oder N-tert.-Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamidsäurehalogeniden mit Halogenwasserstoff bei -78 bis +80° C.

EP 0 000 362 A1

BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/032692/794

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

siehe Titelseite

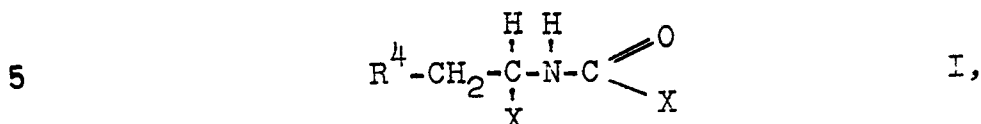
Verfahren zur Herstellung von α -Halogenalkylcarbamid-
säurehalogeniden

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
- 5 α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogeniden durch Umsetzung
von Vinylisocyanat oder N-tert.Alkyl-N-(1-alkenyl)carb-
amidsäurehalogeniden mit Halogenwasserstoff bei -78°C
bis $+80^{\circ}\text{C}$.
- 10 Es ist aus der Angewandten Chemie, Band 74 (1962), Seiten
848 bis 855 bekannt, daß man Alkylcarbamidsäurechloride
mit elementarem Chlor in die entsprechenden α -Chloralkyl-
carbamidsäurechloride umsetzt. Die dabei anfallenden Pro-
15 dukte sind jedoch Gemische sowohl mit Bezug auf den Halo-
genierungsgrad wie auf die Stellung der eintretenden Ha-
logenatome. Das Verfahren ist im Hinblick auf Ausbeute und
Reinheit des Endstoffs sowie einfachen und wirtschaftlichen
Betrieb nicht befriedigend.
- 20 Es wurde nun gefunden, daß man α -Halogenalkylcarbamidsäu-
rehalogenide vorteilhaft erhält, wenn man Vinylisocyanat
oder N-tert.Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamidsäurehalogenide
mit Halogenwasserstoff bei einer Temperatur von -78°C bis
 $+80^{\circ}\text{C}$ umsetzt.

25

WB/Fe

Weiterhin wurden die neuen α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogenide der Formel



10 worin R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet und X ein Halogenatom bezeichnet, gefunden.

Weiterhin wurden die neuen α -Halogenäthylcarbamidsäurehalogenide, insbesondere das neue α -Chloräthylcarbamidsäurechlorid, gefunden.

15

Die Umsetzung kann im Falle der Verwendung von Vinylisocyanat und Chlorwasserstoff durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:

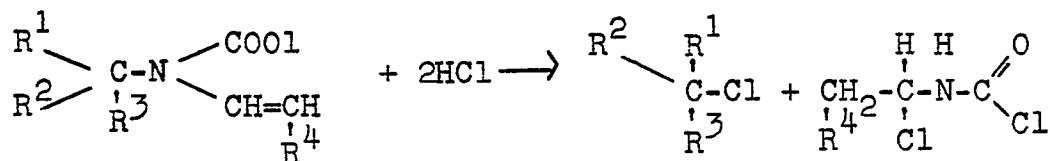
20



25

Im Falle der N-tert. Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamidsäurehalogenide, z.B. der Chloride, tritt entsprechend der Reaktionsgleichung quantitativ eine Fragmentierung in tert. Alkylchlorid und α -Chloräthylcarbamidchlorid ein.

30



35

Im Hinblick auf das bekannte Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogenide in besserer Ausbeute und Reinheit. Die Aufarbeitung ist wesentlich einfacher, da kein komponentenreiches Reaktionsgemisch erhalten wird.

Die Umsetzung von tert. Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamidsäurehalogeniden, insbesondere den Chloriden, mit Halogenwasserstoff, insbesondere Chlorwasserstoff, gestattet es, in besonders reiner Form und unter schonenden Reaktionsbedingungen das thermostabile Halogenid, insbesondere α -Chloralkylcarbamidsäurechlorid, herzustellen, wohingegen bei der Einwirkung von elementarem Halogen auf Alkylcarbamidsäurechloride (Ang., loc. cit.) Produktgemische hinsichtlich der Stellung des eintretenden Halogenatoms sowie des Halogenierungsgrades erhalten werden. Das bei der Reaktion gleichzeitig anfallende tert. Alkylhalogenid ist unter den üblichen Reaktionsbedingungen inert und muß daher in der Regel bei den weiteren Umsetzungen des α -Chloralkylcarbamidsäurechlorids nicht entfernt werden.

Alle diese vorteilhaften Ergebnisse sind überraschend, denn angesichts der sehr reaktionsfreudigen Ausgangsstoffe war mit der Bildung verschiedenartiger Reaktionsprodukte zu rechnen. Auch war zu vermuten, daß α, β -ungesättigte Stickstoffverbindungen sehr leicht unter der Einwirkung von Säuren polymerisieren oder hydrolysieren. So geht z.B. N-Vinylpyrrolidon durch Einwirkung schon geringer Mengen an anorganischen Säuren in ein Gemisch von Oligomeren über (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 14, Seite 261). Bull. Soc. Chim. Belg., Band 65, Seiten 291 bis 296 (1956) zeigt, daß Vinylisocyanat mit wäßriger 12-N-Salzsäure in Aceton zu Acetaldehyd hydrolysiert.

Vinylisocyanat kann z.B. durch Umsetzung von Acrylsäurechlorid mit Natriumazid (Bull., loc. cit.) oder durch thermische Zerlegung von N-tert.-Butyl-N-vinylcarbamidsäurechlorid hergestellt werden. Man verwendet den Halogenwasserstoff, vorteilhaft Bromwasserstoff und insbesondere Chlorwasserstoff, in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß, vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 2,2 Mol Halogenwasserstoff je Mol Vinylisocyanat oder N-tert.Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamidsäurehalogenid.

Als tertiäre Alkylreste, R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, kommen solche mit 4 bis 20, insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, in Betracht. Insbesondere sind der tert.Butyl- und tert.Amylrest zu nennen. Demgemäß können die Reste R^1 bis R^3 in der angegebenen Formel Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Äthyl bedeuten. R^4 bezeichnet vorteilhaft Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen; bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl und Äthyl.

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von -78°C bis $+80^{\circ}\text{C}$, vorteilhaft von $+40^{\circ}\text{C}$ bis -78°C , vorzugsweise im Falle von Vinylisocyanat von $+30^{\circ}\text{C}$ bis -78°C , insbesondere bei 0°C bis -40°C , vorzugsweise im Falle von N-tert.Alkyl-N-(1-Alkenyl)-carbamidsäurehalogeniden von -10°C bis 20°C , drucklos oder unter Druck, vorzugsweise bei 0,7 bis 2 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Man kann ohne Lösungsmittel umsetzen, zweckmäßig verwendet man aber unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel. Wasser wird im Falle von Vinylisocyanat nicht verwendet. Wegen der Reaktivität der entstehenden α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogenide arbeitet man bevorzugt wasserfrei; prinzipiell kann man aber auch mit wässriger Salzsäure arbeiten. Bevor-

zugt arbeitet man in Lösungsmitteln, die bei der weiteren Umsetzung des Endstoffs, insbesondere des α -Chloräthylen-carbamidsäurechlorids, als Reaktionsmedium Verwendung finden. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methylnaphthalin, aromatische Äther; Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoff, z.B. Tetrachloräthylen, 1,1,2,2- oder 1,1,1,2-Tetrachloräthan, Amylchlorid, Cyclohexylchlorid, 1,2-Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Isopropylbromid, n-Propylbromid, Butylbromid, Chloroform, Äthyljodid, Propyljodid, Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1- oder 1,1,2-Trichloräthan, Trichloräthylen, Penta-chloräthyn, 1,2-Dichloräthan, 1,1-Dichloräthan, n-Propylchlorid, 1,2-cis-Dichloräthylen, n-Butylchlorid, 2-, 3- und iso-Butylchlorid, Chlorbenzol, Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, o-, p- und m-Dichlorbenzol, o-, p-, m-Dibrombenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1,10-Dibromdekan, 1,4-Dibrombutan; Äther, z.B. Äthylenpropyläther, Methyl-tert.-butyläther, n-Butyläthyläther, Di-n-butyläther, Diisobutyläther, Diisoamyläther, Diisopropyläther, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethyläther, Diäthyläther, Äthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thianisol, β,β' -Dichlordiäthyläther; Ketone wie Methyläthylketon, Aceton, Diisopropylketon, Diäthylketon, Methylisobutylketon, Mesityloxid, Acetophenon, Cyclohexanon, Äthylisoamylketon, Diisobutylketon, Methylcyclohexanon, Dimethylcyclohexanon; Ester wie Methylacetat, n-Propylacetat, Methylpropionat, Butylacetat, Äthylformiat, Phthalsäuremethylester, Benzoessäuremethylester, Essigester, Phenylacetat und höher siedende Ester; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoff, z.B. Pentan, Heptan, Pinan, Nonan, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petroläther, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan,

2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan; und
entsprechende Gemische. Zweckmäßig verwendet man das Lö-
sungsmittel in einer Menge von 200 bis 10 000 Gewichtspro-
zent, vorzugsweise von 300 bis 2 000 Gewichtsprozent, be-
5 zogen auf den Ausgangsstoff Vinylisocyanat.

Die Konzentration der Lösungen der N-tert.Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamidsäurechloride ist in weiten Grenzen variabel.
Bevorzugt wird ein Konzentrationsbereich zwischen 1 und 50
10 Gewichtsprozent angewandt.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Ge-
misch der Ausgangsstoffe und zweckmäßig Lösungsmittel wird
während 0,1 bis 4 Stunden bei der Reaktionstemperatur ge-
15 halten. Vinylisocyanat wird vorteilhaft im Lösungsmittel
vorgelegt und bei der Reaktionstemperatur mit dem Halogen-
wasserstoff begast. Zweckmäßig rührt man die Reaktionslö-
sung 0,25 Stunden bis ein Stunde nach. Das N-tert.Alkyl-N-
(1-alkenyl)-carbamidsäurehalogenid wird zweckmäßig in
20 einem inerten Lösungsmittel vorgelegt und bei einer Tempe-
ratur von z.B. -10°C bis 0°C mit Halogenwasserstoff begast.
Nach Beendigung der Umsetzung rührt man die Reaktionslösung
einige Zeit, z.B. 15 Minuten, nach und bläst überschüssigen
Halogenwasserstoff mittels N_2 aus. Dann wird der Endstoff
25 aus dem Gemisch in üblicher Weise, z.B. durch Kristallisa-
tion und Filtration, abgetrennt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten α -Halo-
genalkylcarbamidsäurehalogenide, insbesondere das α -Chlor-
30 äthylcarbamidsäurechlorid, sind wertvolle Ausgangsstoffe
für die Herstellung von Lackrohstoffen, Textilbeschichtungs-
mitteln, Farbstoffen, Pharmaceutica und Pflanzenschutzmit-
teln.

35 Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

69 Teile Vinylisocyanat werden in 250 Teilen Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. In diese Lösung werden bei -35°C innerhalb einer Stunde 73 Teile Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Reaktionslösung wird weitere 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Man erhält nach Filtration 137 Teile (95 % der Theorie) α -Chloräthylcarbamidsäurechlorid vom Fp. 21°C und NMR-Spektrum in CCl_4 (Standard Tetramethylsilan).

10

(CH_3-) 1,8 ppm

$(\text{Cl}-\overset{\overset{|}{\text{H}}}{\underset{\underset{|}{\text{H}}}{\text{C}}}-\text{H})$ 5,8 ppm

15

(NH) 7,5 ppm.

Beispiel 2

161,5 Teile N-tert.butyl-N-vinylcarbamidsäurechlorid werden bei 0°C vorgelegt und hierzu innerhalb 60 Minuten 75 Teile Chlorwasserstoff eingegast. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei dieser Temperatur nachgerührt und überschüssiger HCl mit N_2 ausgeblasen. Tert. Butylchlorid wird bei vermindertem Druck abgezogen und das α -Chloräthylcarbamidsäurechlorid in CCl_4 umkristallisiert. 136 Teile (95 % der Theorie); Fp. $20/21^{\circ}\text{C}$.

25

Beispiel 3

175,5 Teile N-tert.Amyl-N-vinylcarbamidsäurechlorid werden bei 10°C vorgelegt und unter Rühren 75 Teile HCl eingeleitet.

35

Nach Beendigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung noch 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt und überschüssiger HCl mit N₂ ausgeblasen.

- 5 Das tert. Amylchlorid wird bei vermindertem Druck abgezogen.

Es hinterbleiben 130 Teile (91,5 % der Theorie) α -Chlor-äthylcarbamidsäurechlorid vom Fp. 20°C.

10 Beispiel 4

- 50 Teile Vinylisocyanat werden in 150 Teilen Dichlormethan vorgelegt. Innerhalb von 70 Minuten werden in diese Lösung 125 Teile Bromwasserstoff bei -20°C eingeleitet. Die Reaktionslösung wird weitere 40 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach Filtration erhält man 150 Teile (90 % der Theorie) α -Bromäthylcarbamidsäurebromid vom Fp. 55°C und NMR-Spektrum in CDCl₃ (Standard Tetramethylsilan).

20	(CH ₃ -)	2,0 ppm
	(Br-C-H)	5,9 ppm
	(NH)	6,8 ppm

25

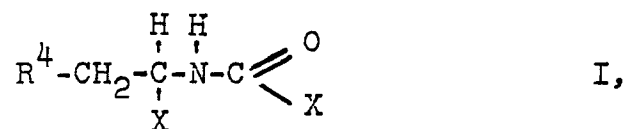
30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von α -Halogenalkylcarbamid-
säurehalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß man Vi-
5 nylisocyanat oder N-tert.Alkyl-N-(1-alkenyl)-carbamid-
säurehalogenide mit Halogenwasserstoff bei einer Tem-
peratur von -78°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ umsetzt.

2. α -Halogenalkylcarbamidsäurehalogenide der Formel
10



- 15 worin R^4 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest
mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet und X ein Halo-
genatom bezeichnet.

3. α -Halogenäthylcarbamidsäurehalogenide.
20

4. α -Chloräthylcarbamidsäurechlorid.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000362
Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0284

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY Band 28(7) Seiten 1825-1830 (1963) * Seite 1826, erste Spalte * -----	2	C 07 C 125/03
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 125/03
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
p Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17-10-1978	Prüfer GAUTIER