



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 71304

C (45) Patentti myönnetty  
Patent mellelat 10 12 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> C 07 C 125/08

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	800222
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	25.01.80
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag	25.01.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.07.80
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. --- Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	09.09.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.01.79
26.01.79 Englanti-England(GB) 7902931, 7902932	

- (71) Imperial Chemical Industries Limited, Imperial Chemical House,  
Millbank, London SW1P 3JF, Englanti-England(GB)
- (72) Graham Ernest Robinson, Macclesfield, Cheshire, Englanti-England(GB)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä disubstituoidun (N-syaani-imido)karbonaatin valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av ett disubstituerat (N-cyanimido)karbonat

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään arvokkaan kemiallisen väli-  
tuotteen valmistamiseksi.

Saksalaisessa hakemusjulkaisussa 2 817 078 on esitetty histamiini-H-2-antagonistien valmistus, mitkä valmisteet ovat käyttökelpoisia märkivien vatsahaavojen ja muiden vastaavien tautitilojen hoidossa, käyttäen dimetyyli- ja dietyyli-(N-syaani-imido)karbonaatteja. Muita histamiini-H-2-antagonisteja, kuten niitä, joita on esitetty belgialaisessa patentissa 866 155 ja eurooppalaisissa patenttijulkaisuisissa 3 640, 6 286 ja 6 679 sekä niitä, joita on esitetty esimerkiksi GB-patenttijulkaisuisissa 1 338 169 ja 1 397 436, voidaan valmistaa samoja välituotteita käyttäen. Dimetyyli-(N-syaani-imido)karbonaatin valmistus dimetyyli-(N-syaani-imido)ditiokarbonaatista on esitetty julkaisussa J. Org. Chem. 39 (1974) 1522. Dietyyli-(N-syaani-imido)karbonaatin valmistus dietyyli-imidiokarbonaatista syaaniamidin kanssa vedettömässä liuottimessa 0°C:ssa on esitetty julkaisussa Chem. Ber. 100 (1967) 2604.

Nyt on havaittu ja tähän keksintöemme perustuu, että näitä yhdisteitä voidaan valmistaa suurina saantoina ja puhtaassa muodossa sopivan imidokarbonaatin reaktiolla syaaniamidin kanssa vesipitoisissa olosuhteissa.

Keksinnön mukaan saadaan menetelmä disubstituoidun (N-syaani-imido)karbonaatin valmistamiseksi, jolla on kaava I



jossa  $\text{R}^1$  ja  $\text{R}^2$  ovat samoja ja tarkoittavat 1-6 hiiliatomia sisältäviä alkyyliryhmiä, saattamalla disubstituoitu imidokarbonaatti, jolla on kaava II



jossa  $\text{R}^1$  ja  $\text{R}^2$  merkitsevät samaa kuin edellä, reagoimaan syaaniamidin kanssa, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että reaktio suoritetaan kaksifaasisysteemissä, joka sisältää vettä ja veteen sekoittumaton orgaanista liuotinta, että reaktioseoksen pH on alueella 5-8 ja että reaktioseoksen lämpötila on alueella  $-15^{\circ}\text{C}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$ .

Erikoisesti  $\text{R}^1$  ja  $\text{R}^2$  ovat esimerkiksi metyyli-, etyyli- tai isopropyyliryhmiä.

Sopiva veteen sekoittumaton orgaaninen liuotin on esim. alkyylitai dialkyylibentseeni, joissa alkyyliryhmä sisältää 1-6 hiiliatomia, esim. tolueeni, ksyleeni tai etyylibentseeni tai metyleenikloridi, etyyliasetaatti, eetteri, kloroformi, klooribentseeni, n-butanoli tai isobutanoli. Suositeltava veteen sekoittumaton orgaaninen liuotin on tolueeni.

Menetelmä suoritetaan lämpötilassa  $-15^{\circ}\text{C}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$  ja edullisesti lämpötilassa  $-5^{\circ}\text{C}$  -  $+25^{\circ}\text{C}$ . Erikoisen edullinen lämpötila-alue on  $5-25^{\circ}\text{C}$ .

Menetelmään käytettävä aika vaihtelee 5 minuutista 24 tuntiin ja edullisesti menetelmään käytettävä aika vaihtelee 5 minuutista yhteen tuntiin. Syaaniamia voidaan käyttää vapaana emäksenä tai suolana kuten hydrokloridina, hydrobromidina, dihydrokloridina tai dihydrobromidina. Dihydrokloridia tai dihydrobromidia voidaan käyttää

kiinteänä sellaisenaan tai hydrokloridia, hydrobromidia, dihydrokloridia tai dihydrobromidia voidaan käyttää vesiliuoksena. Vaihtoehtoisesti jokainen näistä suoloista voidaan valmistaa in situ reaktioseoksessa.

Tuote voidaan eristää erottamalla veteen sekoittumaton liuotin vesikerroksesta ja uuttamalla vesikerrosta sitten haluttaessa edelleen sekoittumattomalla orgaanisella liuottimella. Tuote voidaan eristää orgaanisesta liuottimesta haihduttamalla orgaaninen liuotin kiviin tai tuote voidaan saostaa lisäämällä orgaanista liuotinta, johon tuotteen liukoisuus on erittäin pieni, esim. petroolieetteriä tai heksaania. Tämä lisäys voidaan tehdä haluttaessa veteen sekoittumattoman orgaanisen liuottimen tilavuusmäärän vähentämisen jälkeen. Tuotteen saostumista voidaan edistää jäädyttämällä liuotinseos, esim. 0°C:seen. Tuote voidaan tarvittaessa kiteyttää uudelleen liuottimesta, kuten metyleenikloridin ja eetterin tai tolueenin ja heksaanin seoksesta.

Keksinnön apumenetelmän mukaisesti kaavan II mukainen lähtöateriaali voidaan valmistaa in situ käsittelemällä syaanikloridia tai syaanibromidia sopivalla alkoholilla kaksifaasisysteemissä, joka sisältää vettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista liuotinta. Reaktio suoritetaan edullisesti emäksen läsnäollessa. Syaanikloridin tai syaanibromidin annetaan edullisesti reagoida kahden tai useamman moolikyläärisen ekvivalenttimäärän kanssa kaavan  $R^1-OH$  mukaista alkoholia, kun läsnä on hieman enemmän kuin yksi ekvivalentti emästä. Käytetty emäs voi olla alkoksidiina johdettuna alkoholista, jota käytetään keksinnön mukaisessa apumenetelmässä. Näin meneteltäessä tarvittava alkoholin pienin määrä alenee määrällä, joka vastaa käytetyn alkoksidin määrää. Vaihtoehtoisesti emäs voi olla esim. alkali- tai maalkalimetallihydroksidi, kuten natrium- tai kaliumhydroksidi. Suositeltava emäs on natriumhydroksidi. Alkoholia ja/tai emästä voidaan käyttää huomattavasti suurempina määrinä kuin edellämainittuina minimimäärinä. Täten esim. kaavan  $R^1-OH$  mukaista alkoholia voidaan käyttää 2-10 ja edullisesti 3-4 mooliekvivalenttia ja emästä voidaan käyttää 1,0-5 ja edullisesti 1,1-1,5 ekvivalenttia. Emästä on läsnä edullisesti sellainen määrä, että reaktioseoksen pH apumenetelmässä on alueella 11-14. Apumenetelmä voidaan suorittaa lämpötilassa  $-15^{\circ}C - +60^{\circ}C$  ja edullisesti lämpötilassa  $-5^{\circ}C - +25^{\circ}C$ . Erikoisen suositeltava lämpötila on  $5-25^{\circ}C$ . Veteen sekoittumaton orgaaninen liuotin on edullises-

ti sama, kuin mitä käytetään keksinnön mukaisessa päämenetelmässä. Liuotinta, joka on epästabiili emäksen suhteen, esim. etyyliasetaat- ti, ei kuitenkaan voida käyttää. Jos käytetään alkoholiliuotinta, sen tulee olla sama alkoholi, kuin se, joka ottaa osaa reaktioon. Apureak- tion käytettävä aika vaihtelee 5 minuutista 24 tuntiin ja edullisesti tähän reaktioon käytetään aikaa 30 minuutista 10 tuntiin.

Keksinnön mukaisen apureaktion päätyttyä voidaan seoksen pH-arvo alentaa pääreaktiossa suositeltavaan pH-arvoon lisäämällä voimakasta mineraalihappoa, kuten suolahappoa tai rikkihappoa.

Edelläesitetyn kaavan II mukaisen yhdisteen valmistuksen katso- taan kuuluvan keksinnön alueeseen. Dietyyli-imidokarbonaatin valmis- tus syaanikloridista reaktion avulla vedettömän etanolin ja natrium- etoksidin kanssa  $-10^{\circ}\text{C}$ :ssa on esitetty julkaisussa Annalen 287 (1895) 310. Käytettäessä vettä tai lämpötilaa, joka oli korkeampi kuin  $0^{\circ}\text{C}$ , muodostui sivutuotteita. Nyt on havaittu ja tähän keksintömmme perus- tuu, että tätä tuotetta voidaan saada suurena saantona ja puhtaana reaktiolla syaanikloridin ja sopivan alkoholin kanssa vesipitoisissa olosuhteissa.

Keksintöä esitellään seuraavien esimerkkien avulla, joista esimerkki 3 esittelee suositeltavaa menetelmää.

#### Esimerkki 1

Valmistettiin väkevöity natriumhydroksidin vesiliuos liuottamalla natriumhydroksidia (46 g) veteen (53 ml). Punnittu määrä tätä liuos- ta (58,6 g, sisältäen 27,1 g, 0,677 moolia natriumhydroksidia) lai- mennettiin vedellä (20 ml) ja laimennettu liuos lisättiin sekoittaen  $0-5^{\circ}\text{C}$ :ssa metanolin (54,2 g, 1,69 moolia) ja touleenin (90 ml) seok- seen. Syaanikloridin (34,7 g, 0,564 moolia) liuos tolueenissa (25 ml) lisättiin yhden tunnin aikana, jolloin reaktioseoksen lämpötila pidet- tiin  $0-5^{\circ}\text{C}$ :ssa ja seosta sekoitettiin edellen 2 tuntia  $0-5^{\circ}\text{C}$ :ssa. Li- sätettiin väkevää suolahappoa (61,5 g liuosta valmistettuna lisäämällä 36 g HCl 64 ml:aan vettä ja vastaten 22,2 g 0,609 moolia HCl) ja läm- pötila pidettiin  $5^{\circ}\text{C}$  alapuolella, kunnes reaktioseoksen pH oli laske- nut arvoon 7 (lisättiin noin 13 ml happoa). Sitten lisättiin syaani- amidin vesiliuosta (42,3 g liuosta valmistettuna liuottamalla 50 g syaaniamia- dia 50 ml:aan vettä vastaten 21,2 g, 0,508 moolia syaaniami- dia) samanaikaisesti hapon loppuosan kanssa. Seoksen lämpötila nos- tettiin sitten  $20^{\circ}\text{C}$ :seen yhden tunnin aikana. Lisättiin vettä (40 ml) ja kun kaikki natriumkloridi oli liuennut, erotettiin kerrokset. Vesi-

kerrosta uutettiin tolueenilla (2 x 50 ml) ja yhdistetyt tolueeni-liuokset pestiin kyllästetyllä natriumkloridin vesiliuoksella (2 x 15 ml) ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin dimetyyli(N-syaani-imido)karbonaattia (47,1 g, 73,3 %) valkoisena kiinteänä aineena. Vaihtoehtoisesti tuote eristettiin väkevöimällä yhdistetyt tolueeniliuokset noin 30 ml tilavuuteen ja lisäämällä noin 40 ml heksaania. Tuotteen sulamispiste oli 62-64°C uudelleenkiteytyksen jälkeen metyleenikloridi/eetteristä (1:2 tilavuuden mukaan). Julkaisussa J. Org. Chem. 11 (1974) 1524 mainittu sulamispiste on 52-56°C.

#### Esimerkki 2

Syaanikloridia (8,67 g, 0,141 moolia) liuotettiin absoluuttiseen etanoliin (33 ml, 0,57 moolia) sekoittaen. Lisättiin tolueenia (37,5 ml) ja liuos jäädytettiin jää/suola-hauteella -10°C:seen. Natriumhydroksidin (11,24 g, 0,281 moolia) liuos vedessä (29 ml) lisättiin tunnin aikana, jolloin lämpötila pidettiin välillä -10°C - -5°C. Reaktioseosta sekoitettiin sitten -5°C:ssa vielä yksi tunti. Väkevöityä suolahappoa (36-paino-%:ista, 23,0 g  $\approx$  8,28 g HCl, 0,227 moolia) lisättiin tipottain pitäen lämpötila -5°C:ssa ja kun puolet haposta oli lisätty, lisättiin samanaikaisesti hapon loppuosan kanssa syaaniamidin (4,74 g, 0,113 moolia) liuos vedessä (4,7 ml). Lisäyksen kokonaisaika oli 40 minuuttia ja lopullinen pH-arvo oli 6-7. Jäähdytyshaude poistettiin ja reaktioseoksen annettiin lämmitä huoneen lämpötilaan 30 minuutin kuluessa. Tolueenikerros erotettiin ja vesikerrosta uutettiin etyyliasetaatilla (2 x 50 ml). Orgaaniset liuokset yhdistettiin, pestiin vedellä (3 x 25 ml), kuivattiin (MgSO<sub>4</sub>) ja haihdutettiin, jolloin saatiin dietyyli-(N-syaani-imido)karbonaattia (10,19 g, 51 %) keltaisena öljynä. Tuotteen infrapunaspektri (nestekalvo) oli identtinen julkaisussa Chem. Ber. 100 (1967) 2604 esitetyn tuotteen kanssa.

#### Esimerkki 3

Tolueenin (300 ml) ja metanolin (120 g, 3-75 g-moolia) seosta sekoitettiin ja se jäädytettiin 10-15°C:seen. Lisättiin natriumhydroksidin (45,1 g, 1,13 g-moolia) liuos vedessä (50,9 ml) seokseen, jonka lämpötila pidettiin alempana kuin 15°C. Syaanikloridia (58,0 g, 0,94 g-moolia) johdettiin sitten reaktioastiaan sellaisella nopeudella, että lämpötila säilyi alueella 0-15°C. Tämän lisäyksen jälkeen seosta sekoitettiin 2 tuntia, minä aikana lämpötila alennettiin -10°C - -5°C:seen. Tämän jälkeen lisättiin väkevöityä suolahappoa (19,0 g liuosta valmistettuna lisäämällä 36 g HCl 64 ml:aan vettä vastaten

6,8 g 0,19 g-moolia HCl) noin 10 minuutin aikana, minkä jälkeen seoksen pH-arvo oli 8-9. Välittömästi lisättiin seos, joka sisälsi syaaniamidin vesiliuosta (63 g liuosta valmistettuna liuottamalla 50 g syaaniamidia 50 ml:aan vettä vastaten 31,5 g 0,75 g-moolia syaaniamidia) ja väkevää suolahappoa (72,5 g liuosta valmistettuna lisäämällä 36 g HCl 64 ml:aan vettä vastaten 26,0 g, 0,71 g-moolia HCl), noin 10 minuutin kuluessa pitäen reaktioseoksen lämpötila alempana kuin 15°C. Lisäyksen päätyttyä seoksen pH oli noin 6. Seos lämmitettiin 20 - 25°C:seen ja sitä sekoitettiin tässä lämpötilassa noin 1 tunti. Tähän reaktioseokseen lisättiin vettä (120 ml) natriumkloridin liuottamiseksi ja kerrokset erotettiin. Vesiliuosta uutettiin tolueenilla (2 x 90 ml). Nämä kolme tolueeniliuosta yhdistettiin ja pestiin natriumkloridin (14 g) liuoksella vedessä (41 ml). Tolueeniliuosta sekoitettiin ja se laimennettiin sykloheksaanilla (500 ml) ja seosta sekoitettiin sitten 2 tuntia lämpötilassa -5°C - 0°C. Suodatettaessa saatiin dime-tyyli(N-syaani-imido)karbonaattia (58,1 g, 54 %) valkoisena kiteisenä aineena, joka pestiin sykloheksaanilla ja kuivattiin tyhjiössä 20°C:ssa.

#### Esimerkki 4

Valmistettiin väkevöity natriumhydroksidiliuos liuottamalla natriumhydroksidia (46 g) veteen (53 ml). Punnittu määrä tätä liuosta (87,7 g, sisältäen 40,8 g, 1,02 g-moolia natriumhydroksidia) laimennettiin vedellä (29 ml) ja laimennettu liuos lisättiin sekoittaen metanolin (67,2 g, 2,11 g-moolia) ja touleenin (125 ml) seokseen 0-5°C:ssa. Sitten lisättiin syaanikloridin (32,5 g, 0,53 g-moolia) liuos tolueenissa (25 ml) pitäen reaktioseoksen lämpötila alempana kuin 5°C. Seosta sekoitettiin 0-5°C:ssa 1 tunti ja sitten lisättiin vettä (50 ml) ja sekoittamista jatkettiin vielä 2 tuntia 0-5°C:ssa. Lisättiin väkevöity suolahappoliuos (96,4 g liuosta valmistettuna lisäämällä 36 g HCl 64 ml:aan vettä vastaten 34,7 g, 0,95 g-moolia HCl) 30 minuutin aikana pitäen lämpötila alempana kuin 5°C ja sitten lisättiin syaaniamidin vesiliuos (40,7 g liuosta valmistettuna liuottamalla 50 g syaaniamidia 50 ml:aan vettä vastaten 20,4 g, 0,49 moolia syaaniamidia) 2 minuutin kuluessa 2°C:ssa. Seosta sekoitettiin 20 - 25°C:ssa 30 minuuttia ja kerrokset erotettiin. Vesikerrosta uutettiin tolueenilla (2 x 50 ml). Tolueenikerrokset yhdistettiin, pestiin kylälästetyllä natriumkloridin vesiliuoksella (2 x 15 ml) ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin dimetyyli(N-syaani-imido)karbonaattia (20,3 g, 33 %) valkoisena kiinteänä aineena.

Esimerkki 5

Valmistettiin natriumhydroksidin väkevä vesiliuos liuottamalla natriumhydroksidia (46 g) veteen (53 ml). Punnittu määrä tätä liuosta (91,3 g sisältäen 42,4 g, 1,06 moolia natriumhydroksidia) laimennettiin vedellä (30 ml) ja laimennettu liuos lisättiin sekoittaen 0-5°C:ssa metanolin (70,4 g, 2,2 g-moolia) ja tolueenin (125 ml) seokseen. Tämän jälkeen lisättiin syaanikloridin (33,8 g, 0,55 g-moolia) liuos tolueenissa (25 ml) pitäen reaktioseoksen lämpötila alempana kuin 5°C. Seosta sekoitettiin 0-5°C:ssa 1 tunti sitten lisättiin vettä (50 ml) ja seosta sekoitettiin 0-5°C:ssa edelleen 2 tuntia. Lisättiin väkevää suolahappoa (53,0 g liuosta valmistettuna lisäämällä 36 g HCl 64 ml:aan vettä vastaten 19,1 g, 0,52 g-moolia HCl) säilyttäen lämpötila 0-5°C:ssa pH-arvon 8 saamiseksi. Lisättiin nopeasti syaaniamidin vesiliuos (42,4 g liuosta valmistettuna liuottamalla 50 g syaaniamidia 50 ml:aan vettä vastaten 21,2 g, 0,50 g-moolia syaaniamidia) ja sitten edelleen väkevää suolahappoa (47,2 g liuosta vastaten 17,0 g, 0,47 g-moolia HCl) pitäen lämpötila 0-5°C:ssa. Seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20-25°C:ssa ja kerrokset erotettiin. Vesikerrosta uutettiin tolueenilla (2 x 50 ml). Tolueeniliuokset yhdistettiin, pestiin kyllästetyllä natriumkloridin vesiliuoksella (2 x 15 ml) ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin dimetyyli(N-syaani-imido)karbonaattia (27,8 g, 44 %) valkoisena kiinteänä aineena.

Esimerkki 6

Valmistettiin natriumhydroksidin väkevä vesiliuos liuottamalla natriumhydroksidia (46 g) veteen (53 ml). Punnittu määrä tätä liuosta (70,5 g sisältäen 32,8 g, 0,82 g-moolia natriumhydroksidia) laimennettiin vedellä (24 ml) ja laimennettu liuos lisättiin sekoittaen 0-5°C:ssa metanolin (54,4 g, 1,70 g-moolia) ja tolueenin (125 ml) seokseen. Lisättiin sitten syaanikloridin (26,1 g, 0,42 g-moolia) liuos tolueenissa (45 ml) 30 minuutin aikana pitäen lämpötila 0-5°C:ssa ja seosta sekoitettiin 0°C:ssa 90 minuuttia. Lisättiin vettä (50 ml) ja sitten väkevää suolahappoa (41,0 g liuosta valmistettuna lisäämällä 36 g HCl 64 ml:aan vettä vastaten 14,8 g, 0,40 g-moolia HCl) yhdellä kertaa. Lämpötila nousi 27°C:seen ja pH-arvo nousi arvoon 8. Syaaniamidin vesiliuos (32,7 g, liuosta valmistettuna liuottamalla 50 g syaaniamidia 50 ml:aan vettä vastaten 16,4 g, 0,39 g-moolia syaaniamidia) ja väkevää suolahappoa (36,4 g liuosta vastaten 13,1 g, 0,36 g-

moolia HCl) lisättiin samanaikaisesti seokseen 5 minuutin kuluessa. Seoksen lämpötila nousi 38°C:seen ja lopullinen pH-arvo oli 6. Seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20-25°C:ssa ja kerrokset erotettiin. Vesikerrosta uutettiin toluenilla (2 x 50 ml). Tolueneiliuoksia pestiin kyllästetyllä natriumkloridin vesiliuoksella (2 x 15 ml) ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin dimetyyli(N-syaani-imido)karbonaattia (32,5 g, 67 %) valkoisena kiinteänä aineena.

#### Esimerkki 7

Valmistettiin väkevöity natriumhydroksidin vesiliuos liuottamalla natriumhydroksidia (46 g) veteen (53 ml). Punnittu määrä tätä liuosta (51,5 g sisältäen 23,9 g, 0,60 g-moolia natriumhydroksidia) lisättiin metanolin (56,9 g, 1,78 g-moolia) ja toluenin (150 ml) seokseen sekoittaen 12 minuutin aikana 15-20°C:ssa. Seos lämmitettiin 40°C:seen ja sitten lisättiin syaanikloridin (31,0 g, 0,50 g-moolia) liuos toluenissa (25 ml) 40 minuutin kuluessa säilyttäen seoksen lämpötila 40-45°C:ssa. Seos jäädytettiin 20°C:seen ja lisättiin väkevöityä suolahappoa (10,3 g liuosta valmistettuna liuottamalla 36 g HCl 64 ml:aan vettä vastaten 3,7 g, 0,10 g-moolia HCl) 14 minuutin kuluessa pitäen seoksen lämpötila 15-20°C:ssa, lisäyksen lopussa pH-arvo oli 7-8. Syaaniamidin vesiliuoksen (38,2 g liuosta valmistettuna liuottamalla 50 g syaaniamidia 50 ml:aan vettä vastaten 19,1 g, 0,45 g-moolia syaaniamidia) ja väkevöidyn suolahapon (40,9 g liuosta vastaten 14,7 g, 0,40 g-moolia HCl) seosta lisättiin sitten 3 minuutin kuluessa lisäyksen lopussa pH-arvo oli 5-6. Lisättiin vettä (60 ml), seosta sekoitettiin 30 minuuttia 20-25°C:ssa ja kerrokset erotettiin. Vesikerrosta uutettiin toluenilla (2 x 50 ml) ja tolueneiliuokset yhdistettiin, pestiin kyllästetyllä natriumkloridin vesiliuoksella (25 ml) ja haihdutettiin kuiviin, jolloin saatiin dimetyyli(N-syaani-imido)karbonaattia (29,5 g, 51 %) kiinteänä valkoisena aineena.

#### Esimerkki 8

Esimerkin 7 mukainen menetelmä toistettiin, mutta sen sijaan että dimetyyli-imidokarbonaattiliuos valmistettiin in situ, se saatiin liuottamalla eristettyä dimetyyli-imidokarbonaattia, (44,7 g) (valmistettu julkaisun Annalen 287 (1895) 310 mukaisesti) tolueniin. Näin saatiin dimetyyli(N-syaani-imido)karbonaattia valkoisena kiinteänä aineena.



## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä disubstituoidun (N-syaani-imido)karbonaatin valmistamiseksi, jolla on kaava I



jossa  $\text{R}^1$  ja  $\text{R}^2$  ovat samoja ja tarkoittavat 1-6 hiiliatomia sisältäviä alkyliryhmiä, sattamalla disubstituoitu imidokarbonaatti, jolla on kaava II



jossa  $\text{R}^1$  ja  $\text{R}^2$  merkitsevät samaa kuin edellä, reagoimaan syaaniamidin kanssa, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan kaksifaasisysteemissä, joka sisältää vettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista liuotinta, että reaktioseoksen pH on alueella 5-8 ja että reaktioseoksen lämpötila on alueella  $-15^{\circ}\text{C}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$ .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavan II mukainen lähtömateriaali valmistetaan in situ käsittelemällä syaanikloridia tai syaanibromidia sopivalla alkoholilla kaksifaasisysteemissä, joka sisältää vettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista liuotinta.

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett disubstituerat (N-cyanimido)karbonat med formeln I



vari  $\text{R}^1$  och  $\text{R}^2$  är lika och betecknar alkylgrupper med 1-6 kolatomer, genom att omsätta ett disubstituerat imidokarbonat med formeln II



vari  $\text{R}^1$  och  $\text{R}^2$  betecknar samma som ovan, med cyanamid, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utföres i ett tvåfasssystem som innehåller vatten och ett med vatten oblandbart organiskt lösningsmedel, att pH i reaktionsblandningen ligger i området 5-8 och att temperaturen i reaktionsblandningen ligger i området  $-15^{\circ}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$ .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att utgångsmaterialet med formeln II framställs in situ genom att behandla klorcyan eller bromcyan med en lämplig alkohol i ett tvåfasssystem, vilket innehåller vatten och ett med vatten oblandbart organiskt lösningsmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-