



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 02 860 A 1

61 Int. Cl. 5:  
C 07 D 295/14

21 Aktenzeichen: P 43 02 860.8  
22 Anmeldetag: 2. 2. 93  
43 Offenlegungstag: 4. 8. 94

DE 43 02 860 A 1

71 Anmelder:

Chemie Linz (Deutschland) GmbH, 65185  
Wiesbaden, DE

72 Erfinder:

Hackl, Kurt A., Dipl.-Ing. Dr., Linz, AT; Rössler,  
Markus, Linz, AT; Müllner, Martin, Dipl.-Ing. Dr.,  
Linz, AT; Stern, Gerhard, Dipl.-Ing. Dr., Sonnberg,  
AT

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US 51 69 954  
EP 4 67 045 A2

54 N-Cyclische und N,N'-dicyclische Harnstoffe

57 Harnstoffe, wobei zumindest eines der beiden Stickstoffatome des Harnstoffes Teil eines nicht aromatischen Ringes, der durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom durchbrochen sein kann, ist, und deren Verwendung als chemisches Lösungsmittel, sowie ein Verfahren zur Herstellung von tri- oder tetraalkylierten Harnstoffen oder Diharnstoffen, wobei zumindest eines der Stickstoffatome des Harnstoffes Teil eines nicht aromatischen Ringes, der durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom durchbrochen sein kann, ist, durch Dialkylierung der -NH<sub>2</sub>-Gruppe eines Harnstoffes mit einem Alkyl- oder Alkylarylenalkylendihalogenid, -disulfonat oder -dihydrogensulfat in Gegenwart einer festen Base und eines Phasentransferkatalysators.

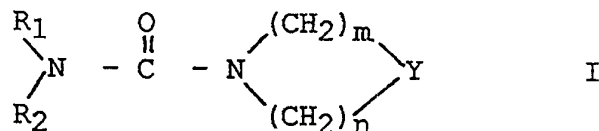
DE 43 02 860 A 1

## Beschreibung

Chemische Reaktionen werden im allgemeinen in einem Lösungs- und Verdünnungsmittel durchgeführt, da das direkte Zusammenbringen von Reaktionspartnern normalerweise keine Kontrolle der Reaktionen erlaubt und da viele Reaktionen überhaupt nur ablaufen, wenn die Reaktionspartner in gelöstem Zustand vorliegen. Anforderungen, die an ein Lösungsmittel für chemische Reaktionen gestellt werden, sind hohe thermische Stabilität, gute Destillierbarkeit, Farblosigkeit, Ungiftigkeit, inertes Verhalten gegenüber den Reaktanten, Mischbarkeit mit anderen Lösungsmitteln und vor allem ein gutes Lösungsvermögen sowohl für polare oder hydrophile, als auch für unpolare oder hydrophobe Verbindungen. Es gibt aber kaum Lösungsmittel, die alle diese Anforderungen erfüllen.

Es wurden nun unerwarteterweise tetraalkylierte, N-cyclische oder N,N'-dicyclische Harnstoffe, insbesondere N-substituierte 1-Pyrrolidin-, 1-Piperidin- oder 1-Morpholincarbonsäureamidderivate gefunden, die im allgemeinen flüssig vorliegen, eine hohe thermische Stabilität aufweisen, gut destillierbar, farblos, ungiftig und gegenüber funktionellen Gruppen völlig inert sind und die für verschiedenste Reaktionen und Anwendungen universelle und ausgezeichnete Lösungsmittel sowohl für polare oder hydrophile als auch für unpolare oder hydrophobe Verbindungen darstellen. Unerwarteterweise hat sich gezeigt, daß solche Harnstoffe trotz des hohen hydrophoben Anteils außer mit anderen organischen Lösungsmitteln auch mit Wasser mischbar sind. Außerdem sind diese Harnstoffe ausgezeichnet befähigt, stark polare oder ionische Verbindungen, beispielsweise Salze, zu lösen. Da organische Lösungsmittel zumeist stark polare oder ionische Verbindungen nicht zu lösen vermögen, kann dieser überraschende Effekt beispielsweise für Reaktionen mit Salzen im nicht wäßrigen Medium ausgenutzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind daher Harnstoffe der allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander geradkettige, verzweigte oder cyclische, unsubstituierte oder durch Fluoratome, Nitrogruppen, Alkenyl-, Alkyliden-, Aryl-, Alkoxy- oder Phenoxygruppen substituierte Alkyl- oder Aralkylgruppen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, nicht aromatischen Ring, der durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom durchbrochen sein kann, Y eine Methylengruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und n und m unabhängig voneinander die Zahlen 1 bis 3, wobei n plus m die Zahlen 3 oder 4 sind, bedeuten.

Unter Alkylgruppen sind dabei Alkylgruppen mit 1 bis 22, bevorzugt mit 1 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 8, ganz besonders bevorzugt mit 1 bis 6 C-Atomen, zu verstehen, wie z. B. Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, tert. Butyl-, iso-Pentyl-, Methylcyclopentyl-, Cyclohexyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Hexadecyl-, Octadecylgruppen.

Die Alkylgruppen können unsubstituiert oder durch Fluoratome, Nitrogruppen, Alkenyl- Alkyliden-, Arylgruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, z. B. Methoxy-, Ethoxy-, iso-Propoxy-, Butoxygruppen oder Phenoxygruppen substituiert sein. Bevorzugt sind die Alkylgruppen unsubstituiert.

Unter Aralkylgruppen sind Benzyl- oder Phenylethylgruppen, wobei die Phenylgruppen durch Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, z. B. Ethyl-, iso-Propyl-, iso-Pentylgruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 C-Atomen, z. B. Methoxy-, Ethoxy-, iso-Propoxy-, Butoxygruppen, Halogenide wie Fluor, Chlor, Brom oder Nitrogruppen substituiert sein können, zu verstehen. R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, nicht aromatischen Ring bilden, der durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom durchbrochen sein kann, also z. B. einen Oxazolidin-, Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Thiazolidinring.

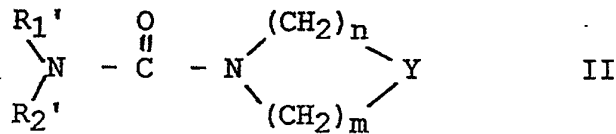
Bevorzugt bedeuten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander eine unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> bedeuten gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen nicht aromatischen Ring, der durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom durchbrochen sein kann, bevorzugt den Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring.

Y bedeutet eine Methylengruppe, ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom, bevorzugt eine Methylengruppe oder ein Sauerstoffatom und m und n unabhängig voneinander die Zahlen 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2, wobei die Summe aus m plus n die Zahlen 3 oder 4 bedeutet.

Verfahren zur Herstellung von Harnstoffen sind etwa in U. Petersen in E. Müllner, Houben Weyl, 4. Auflage, Bd. E4, Seiten 338ff geoffenbart.

Unerwarteterweise wurde aber auch eine neues Verfahren zur Herstellung der Harnstoffe der allgemeinen Formel I gefunden. Das neue Verfahren ist dabei nicht nur zur Herstellung der tetraalkylierten, N-cyclischen oder N,N'-dicyclischen Harnstoffe der Formel I, sondern auch zur Herstellung bekannter trialkylierter Harnstoffderivate oder zur Herstellung von Diharnstoffen geeignet.

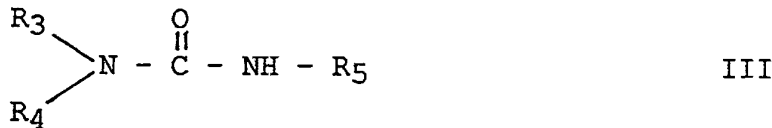
Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoffen der allgemeinen Formel



5

in der Y, m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R<sub>1</sub>' oder R<sub>2</sub>' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> haben und R<sub>1</sub>' zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder R<sub>1</sub>, bedeutet Wasserstoff und R<sub>2</sub>' eine Gruppe der Formel

10



15

in der R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> haben, wobei R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusätzlich Wasserstoff und R<sub>5</sub> eine Alkyl- oder Alkylarylenalkylengruppe bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Harnstoff oder ein Diharnstoff der allgemeinen Formel

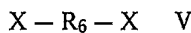
20



25

in der R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' die obgenannte Bedeutung haben, in Gegenwart einer festen Base und eines Phasentransferkatalysators in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 150°C mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

30



35

in der R<sub>6</sub> eine geradkettige Alkylengruppe mit 4 oder 5 C-Atomen, in der das Atom in der 2- oder 3-Position durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann und X eine Halogen-, Sulfonsäure- oder Hydrogensulfatabgangsgruppe bedeutet, umgesetzt wird, wobei die -NH<sub>2</sub>-Gruppe des Harnstoffes der allgemeinen Formel IV unter Abspaltung der beiden Wasserstoffatome durch die Verbindung der allgemeinen Formel V unter Abspaltung der Abgangsgruppen X unter Ringschluß dialkyliert wird.

40

In der Verbindung der allgemeinen Formel II haben R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' die oben angegebenen Bedeutungen für R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, wobei R<sub>1</sub>' zusätzlich Wasserstoff bedeutet, oder, falls die Verbindung die Formel II ein Diharnstoff ist, bedeutet R<sub>1</sub>' ein Wasserstoffatom und R<sub>2</sub>' eine Gruppe der allgemeinen Formel III.

In der Verbindung der allgemeinen Formel III haben R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, wobei R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusätzlich Wasserstoff und R<sub>5</sub> eine Alkylengruppe mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Ethylen-, Hexylen-, Dodecylengruppen oder eine Alkylarylenalkylengruppe, in der der Ausdruck Alkylen bevorzugt niedere Alkylengruppen mit 1 bis 3 C-Atomen und der Ausdruck Arylen bevorzugt eine Phenylengruppe, beispielsweise Xylylengruppen bedeuten.

45

Harnstoffe oder Diharnstoffe der allgemeinen Formel IV, in der R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' die oben angegebene Bedeutung haben, sind nach einem der üblichen, bekannten Verfahren, etwa durch Umsetzung von Harnstoff oder Isocyan säure mit einem entsprechenden Amin herstellbar.

50

Als Basen kommen feste Basen, wie Alkalihydroxide, z. B. Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Alkaliamide, z. B. Natriumamid oder Kaliumamid in Frage. Bevorzugt werden Alkalihydroxide eingesetzt, wobei das Alkalihydroxid einen geringen Gehalt eines Carbonates wie Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, der 2 bis 20 Mol.% bezogen auf das Alkalihydroxid beträgt, aufweisen kann. Die Base wird in fester, gepulverter Form oder in Form von Pellets im Überschuß, bezogen auf den eingesetzten Harnstoff der Formel IV, verwendet. Bevorzugt werden pro Mol Harnstoff der Formel IV 1,5 bis 10 Mol, besonders bevorzugt 3 bis 5 Mol der festen Base eingesetzt.

55

Als Katalysator kommen übliche Phasentransferkatalysatoren in Frage. Eine Zusammenfassung von verwendbaren Phasentransferkatalysatoren und ihr möglicher Einsatz in verschiedenen Verdünnungsmitteln ist in W.E. Keller: Phasentransfer reactions (Fluka Compendium, Vol. 1, 2 und 3; Georg Thieme Verlag Stuttgart — New York, 1986, 1987 und 1992) geoffenbart. Bevorzugt werden als Phasentransferkatalysatoren quarternäre Ammoniumsalze, wie z. B. Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Tetrabutylammoniumchlorid oder Benzyltriethylammoniumchlorid eingesetzt.

60

In der Verbindung der allgemeinen Formel V bedeutet R<sub>6</sub> eine geradkettige Alkylengruppe mit 4 oder 5 C-Atomen, in der eines der C-Atome in der 2- oder 3-Position durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, bevorzugt durch ein Sauerstoffatom ersetzt sein kann.

65

X steht für ein Halogenatom, wobei unter Halogen insbesondere Chlor, Brom oder Jod zu verstehen ist, eine

Sulfonsäure- oder eine Hydrogensulfatgruppe, bevorzugt für ein Halogenatom.

Die Verbindungen der Formel V werden im allgemeinen äquimolar zum Harnstoff der Formel IV eingesetzt, sofern der Harnstoff der Formel IV nicht ein Diharnstoff ist oder sofern der Harnstoff der Formel IV ein Diharnstoff ist, in dem nur eine der beiden möglichen  $\text{—NH}_2$ -Gruppen dialkyliert werden soll. Sollen in einem Diharnstoff der Formel IV, in dem  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  Wasserstoff bedeuten, beide  $\text{—NH}_2$ -Gruppen alkyliert werden, werden im allgemeinen 2 Äquivalente einer Verbindung der Formel V pro Äquivalent Diharnstoff eingesetzt. Im Einzelfall kann aber ein Überschuß des einen oder anderen Reaktionspartners nützlich sein. So hat sich herausgestellt, daß in manchen Fällen die Ausbeute gesteigert werden kann, wenn 0,5 bis 3 Äquivalente der Verbindung der Formel V pro  $\text{—NH}_2$ -Gruppe im Harnstoff der Formel IV eingesetzt werden.

Als Verdünnungsmittel werden unter den Reaktionsbedingungen inerte Verdünnungsmittel, welche Lösungsmittel für den Harnstoff der Formel IV und/oder die Verbindung der Formel V sind, eingesetzt. Es sind dies aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol, Xylole, höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffine, aromatische halogenierte Kohlenwasserstoffe z. B. Chlorbenzol, Trichlorbenzole, Ether, z. B. Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid oder Mischungen solcher Verdünnungsmittel. Bevorzugt werden aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt wird Toluol eingesetzt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Harnstoff der Formel IV in dem Verdünnungsmittel, das vor dem Einsatz vorgetrocknet werden kann, gelöst. Die feste Base wird in Form von Pellets oder in gepulverter Form zugesetzt und durch starkes Rühren gut suspendiert, worauf der Katalysator eingebracht wird. Die Verbindung der Formel V kann in diese Mischung, die stark gerührt und gegebenenfalls erhitzt wird, noch vor dem Erhitzen zugegeben werden oder sie wird in die erhitzte Mischung zugegeben.

Die Reaktionsmischung wird gegebenenfalls auf Temperaturen bis etwa  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt auf  $70$  bis  $150^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt auf Rückflußtemperatur des jeweils verwendeten Verdünnungsmittels erhitzt. Dabei wird die  $\text{—NH}_2$ -Gruppe des Harnstoffes der Formel IV durch die Verbindung der Formel V unter Abspaltung der beiden Abgangsgruppen X und der beiden Wasserstoffatome der  $\text{—NH}_2$ -Gruppe dialkyliert und es entsteht der Harnstoff der allgemeinen Formel II. Unerwarteterweise finden dabei praktisch keine  $\text{N,N}'$ -Überbrückungen oder Bindungen von 2 Molen des Harnstoffes der allgemeinen Formel IV aneinander statt.

Nach beendeter Umsetzung wird die Reaktionsmischung entweder gegebenenfalls erkalten gelassen und filtriert und der flüssige Rückstand destilliert oder chromatographiert, oder der Reaktionsmischung wird Wasser zugesetzt und der Harnstoff der Formel II mit Hilfe eines Extraktionsmittels aus der Reaktionsmischung extrahiert. Als Extraktionsmittel werden mit Wasser nicht mischbare, organische Extraktionsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Hexan, Heptan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Methylchlorid, Chloroform oder Ether beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, Carbonsäureester, wie Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester eingesetzt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Verdünnungsmittel verdampft, wobei eine Nach Trocknung im Vakuum erfolgen kann.

Im allgemeinen ist die Reinheit des auf diese Weise hergestellten Harnstoffes der Formel II ausreichend. Gegebenenfalls kann auch noch ein Reinigungsschritt, z. B. durch Chromatographie oder Destillation, abgeschlossen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Harnstoff der Formel IV, in der  $\text{R}_1'$  und  $\text{R}_2'$  unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen und  $\text{R}_1'$  zusätzlich Wasserstoff oder  $\text{R}_1'$  und  $\text{R}_2'$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Morpholinring bedeuten, in Toluol gelöst, mit 3 bis 5 Äquivalenten Kalium- oder Natriumhydroxidpellets, die 4 bis 10 Mol% Kalium- oder Natriumkarbonat enthalten, sowie mit 0,04 bis 0,06 Äquivalenten eines quarternären Ammoniumsalzes als Phasentransferkatalysator unter starkem Rühren versetzt, auf Rückfluß erhitzt und mit 1,4-Dihalogenbutan oder 1,5-Dihalogenpentan, worin eines der C-Atome in 2- oder 3-Position durch ein Sauerstoffatom ersetzt sein kann, versetzt. Nach beendeter Reaktion wird der Reaktionsmischung Wasser zugegeben und mit Methylchlorid und/oder Chloroform mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Verdünnungsmittel verdampft, worauf im Vakuum nachgetrocknet wird.

Auf die beschriebene Art und Weise werden aus ungiftigen Ausgangsstoffen N-cyclische oder  $\text{N,N}'$ -dicyclische Harnstoffe in guten Ausbeuten und guter Reinheit hergestellt.

#### Beispiel 1

3,56 g N-Piperidincarbonsäureamid (0,02 Mol) wurde in 40 ml Toluol gelöst, mit 4,48 g KOH (0,08 Mol), 0,28 g Tetrabutylammoniumchlorid (1 mMol) und mit 2,16 g 1,4-Dibrombutan (0,01 Mol) bei Raumtemperatur versetzt und unter starkem Rühren auf Rückfluß erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$  verfolgt. Nach 2 Stunden war die Reaktion beendet und die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen. Die wäßrige Mischung wurde mehrmals mit Methylchlorid extrahiert, die organische Phase getrocknet und abgedampft. Dabei wurden 1,73 g, das sind 95% der Theorie, 1-Piperidino-1-pyrrolidinocarbonyl, bezogen auf eingesetztes 1,4-Dibrombutan, erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , delta): 3,35 ppm (t, Py-1,4;  $J = 5,6$  Hz); 3,18 ppm (t, Pip-1,5;  $J = 6,7$  Hz); 1,81 ppm (m; Py-2,3); 1,57 ppm (m; Pip-2,3,4)

$^{13}\text{C-NMR}$  (70 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , delta): 163,53 ppm (C=O); 48,38 ppm (Py-1,4); 47,45 ppm (Pip-1,5); 25,90 ppm (Pip-2,4); 25,57 ppm (Py-2,3); 24,57 ppm (Pip-3)

#### Beispiel 2—11

Die folgenden Beispiele 2 bis 11 wurden in der in Beispiel 1 beschriebenen Art und Weise unter Verwendung derselben KOH- und Katalysatormenge pro Mol Harnstoff der Formel IV, aber unter Verwendung verschiede-

ner Harnstoffe der Formel IV und unter Verwendung verschiedener Verbindungen der Formel V in verschiedenen Molverhältnissen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Reaktionszeit betrug jeweils etwa 2 Stunden.

Tabelle 1

Nr.	IV-R <sub>1</sub> '	IV-R <sub>2</sub> '	V-R <sub>6</sub>	V-X	IV:V	A%
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	2:1	65
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	53
4	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	2:1	71
5	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Br	2:1	50
6	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Cl	2:1	73
7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Br	2:1	61
8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	76
9	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	2:1	80
10	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Br	2:1	65
11	H C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	2:1	67

## Charakterisierungsdaten

## Beispiele 2 und 3

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 3,257 ppm (t, Py-1, J<sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></sub>=6,6 Hz); 3,126 ppm (q; Ethyl-1; J<sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></sub>=5,3 Hz); 1,742 ppm (m; Py-2,3); 1,048 ppm (t; Ethyl-2; J<sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></sub>=6,6 Hz)  
<sup>13</sup>C-NMR (70 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 163,01 ppm (C=O); 48,68 ppm (Py-1,4); 42,00 ppm (Ethyl-1); 25,87 ppm (Ethyl-2); 13,78 ppm (Py-2,3).

## Beispiel 4

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 3,36 ppm (t; N-CH<sub>2</sub>; J=5,5 Hz); 1,83 ppm (m; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)  
<sup>13</sup>C-NMR (70 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 161,0 ppm (C=O); 47,7 ppm (N-CH<sub>2</sub>); 25,1 ppm (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

## Beispiele 5 und 6

Charakterisierungsdaten wie in Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 7

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 3,16 ppm (t; Pip-1,5; J=5,7); 1,57 ppm (m; Pip-2,3,4)  
<sup>13</sup>C-NMR (70 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 164,75 ppm (C=O); 48,13 ppm (Pip-1,5); 25,71 ppm (Pip-2,4); 24,99 ppm (Pip-3)

## Beispiele 8 und 9

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 3,67 ppm (t; Mor-O-CH<sub>2</sub>; J=4,7 Hz); 3,37 ppm (t; Pyr-N-CH<sub>2</sub>; J=6,7 Hz); 3,26 ppm (t; Mor-N-CH<sub>2</sub>; J=4,7 Hz); 1,84 ppm (m; Pyr-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)  
<sup>13</sup>C-NMR (70 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 162,58 ppm (CO); 66,71 ppm (Mor-O-CH<sub>2</sub>); 48,25 ppm (Pyr-N-CH<sub>2</sub>); 46,78 ppm (Mor-N-CH<sub>2</sub>); 25,51 ppm (Pyr-2,3)

## Beispiel 10

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 3,66 ppm (t; Mor-O-CH<sub>2</sub>; J=4,8 Hz); 3,22 ppm (m; Pip-1,5 und Mor-N-CH<sub>2</sub>); 1,57 ppm (m; Pip-2,3,4)  
<sup>13</sup>C-NMR (70 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 164,56 ppm (C=O); 67,00 ppm (Mor-O-CH<sub>2</sub>); 48,33 ppm (Pip-N-CH<sub>2</sub>); 47,86 ppm (Mor-N-CH<sub>2</sub>); 26,10 ppm (Pip-2,4); 24,57 ppm (Pip-3)

## Beispiel 11

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 4,390 ppm (t; NH; J=5,8 Hz); 3,340 ppm (t; N-CH<sub>2</sub>; J<sub>12</sub>=6,7 Hz); 3,222 ppm (dt; HN-CH<sub>2</sub>; J<sub>CH<sub>2</sub>NH</sub>=5,8 Hz; J<sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub></sub>=7,0 Hz); 1,893 ppm (tt; Pyr-2,3; J<sub>12</sub>=6,7 Hz; J<sub>23</sub>=3,5 Hz);

1,536-1,288 ppm (m; But-2,3); 0,921 (t; But-CH<sub>3</sub>; J<sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></sub> = 7,1 Hz)  
<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, delta): 156,016 ppm (C=O); 45,41 ppm (Pyr-1,4); 40,28 ppm (But-1); 32,61 ppm (But-2); 25,52 ppm (Pyr-2,3); 20,03 ppm (But-3); 13,78 ppm (But-4)

5 Beispiel 12

22,8 g Pyrrolidinocarbonsäureamid (0,2 Mol) wurden in 400 ml Toluol gelöst, mit 56 g KOH (0,8 Mol), 2,78 g Tetrabutylammoniumchlorid (1 mMol) und 21,6 g 1,4-Dibrombutan (0,1 Mol) bei Raumtemperatur versetzt und unter starkem Rühren auf Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurden 8,27 g 1,1-Carbonylbispyrrolidin, das sind 54% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 1,4-Dibrombutan, erhalten.

Charakterisierungsdaten wie im Beispiel 4 beschrieben.

15 Beispiele 13—16

Die Beispiele 13 bis 16 wurden in der im Beispiel 12 beschriebenen Art und Weise unter Verwendung derselben KOH- und Katalysatormenge durchgeführt, wobei aber im Beispiel 13 eine achtfach molare KOH-Menge bezogen auf die eingesetzte Verbindung der Formel V verwendet wurde und wobei im Beispiel 14 die Verbindung der Formel V erst nach Erhitzen des Gemisches aus Harnstoff der Formel I, Toluol, Base und Katalysator auf Rückfluß zugegeben wurde. Die Reaktionszeiten betragen jeweils etwa 2 Stunden mit Ausnahme von Beispiel 15. In Beispiel 15 betrug die Reaktionszeit 0,15 Stunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

25 Tabelle 2

Nr.	IV-R <sub>1</sub> '-R <sub>2</sub> '	V-R <sub>6</sub>	V-X	IV:V	A%
13	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	65
14	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	59
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	67
16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Br	1:3	72

Charakterisierungsdaten wie im Beispiel 4 beschrieben.  
 In den Tabellen 1 und 2 bedeuten:

40 Nr.: Nummer des Beispiels und der Verbindung

IV-R<sub>1</sub>': R<sub>1</sub>' in der Formel IV

IV-R<sub>2</sub>': R<sub>2</sub>' in der Formel IV

V-R<sub>6</sub>: R<sub>6</sub> in der Formel V

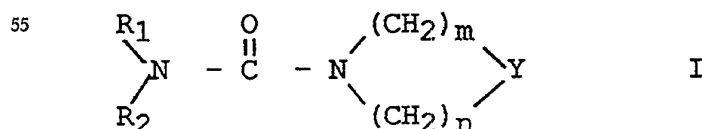
45 V-X: X in der Formel V

IV:V: Molverhältnis der Verbindungen der Formeln IV und V.

A%: Ausbeute in Molprozent jeweils bezogen auf die eingesetzte Verbindung der Formel V. Nur in Beispiel 16 ist die Ausbeute auf die eingesetzte Verbindung der Formel IV bezogen.

50 Patentansprüche

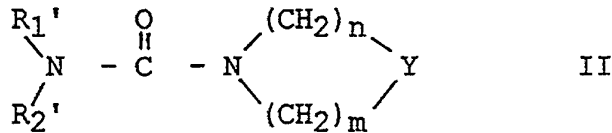
### 1. Harnstoffe der allgemeinen Formel



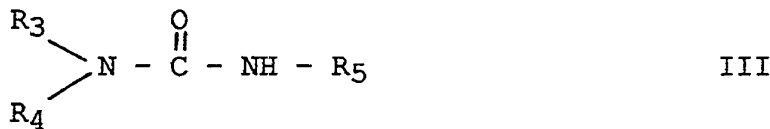
60 in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander geradkettige, verzweigte oder cyclische, unsubstituierte oder durch Fluoratome, Nitrogruppen, Alkenyl-, Alkyliden-, Aryl-, Alkoxy- oder Phenoxygruppen substituierte Alkyl- oder Aralkylgruppen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, nicht aromatischen Ring, der durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom durchbrochen sein kann, Y eine Methylengruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und n und m unabhängig voneinander die Zahlen 1 bis 3, wobei n plus m die Zahlen 3 oder 4 sind, bedeuten.

65 2. Harnstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander geradkettige, unsubstituierte Alkylgruppen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen unsubstituierten 5- oder

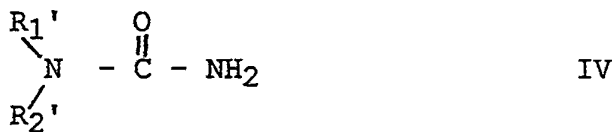
- 6-gliedrigen, nicht aromatischen Ring, der durch ein Sauerstoffatom durchbrochen sein kann, bedeuten.  
 3. Harnstoffe nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine Methylengruppe oder einen Sauerstoffatom und n und m unabhängig voneinander die Zahlen 1 oder 2 und n plus m die Zahlen 3 oder 4 bedeuten.  
 4. Harnstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, nicht aromatischen Ring, der durch ein Sauerstoffatom durchbrochen sein kann, bedeuten.  
 5. Verwendung eines Harnstoffes der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 als chemisches Lösungsmittel.  
 6. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffen der allgemeinen Formel



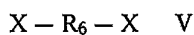
in der Y, m und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R<sub>1</sub>' oder R<sub>2</sub>' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> haben und R<sub>1</sub>' zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder R<sub>1</sub>' bedeutet Wasserstoff und R<sub>2</sub>' eine Gruppe der allgemeinen Formel



in der R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> haben, wobei R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusätzlich Wasserstoff und R<sub>5</sub> eine Alkyl- oder Alkylarylenalkylengruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Harnstoff oder ein Diharnstoff der allgemeinen Formel



in der R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' die obgenannte Bedeutung haben, in Gegenwart einer festen Base und eines Phasentransferkatalysators in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 150°C mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



in der R<sub>6</sub> eine geradkettige Alkylengruppe mit 4 oder 5 C-Atomen, in der das C-Atom in der 2- oder 3-Position durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann und X eine Halogen-, Sulfonsäure- oder Hydrogensulfatabgangsgruppe bedeutet, umgesetzt wird, wobei die -NH<sub>2</sub> Gruppe des Harnstoffes der allgemeinen Formel IV unter Abspaltung der beiden Wasserstoffatome durch die Verbindung der allgemeinen Formel V unter Abspaltung der Abgangsgruppen X unter Ringschluß dialkyliert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Harnstoff der allgemeinen Formel IV, in der R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' unabhängig voneinander eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen und R<sub>1</sub>' zusätzlich Wasserstoff oder R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' gemeinsam mit dem Stickstoffatom ein 5- oder 6-gliedrigen, nicht aromatischen Ring, der durch ein Sauerstoffatom durchbrochen sein kann, bedeuten, eingesetzt wird.  
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel V, in der X ein Halogenatom bedeutet, eingesetzt wird.  
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdünnungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff eingesetzt wird.  
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Base Kalium- oder Natriumhydroxid und als Phasentransferkatalysator ein quarternäres Ammoniumsalz eingesetzt wird.

- Leerseite -