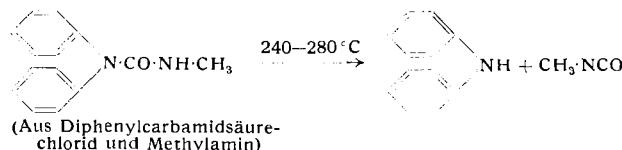


## Einfache Laboratoriumsmethode zur Herstellung niedrigsiedender Isocyanate

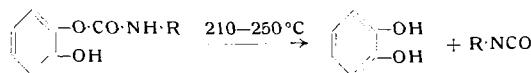
Von Dr. W. BUNGE

Wissenschaftliches Haupplaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,  
Leverkusen\*)

Zur Herstellung niedrigsiedender Isocyanate sind mehrere Verfahren bekannt<sup>1)</sup>. Direkte Phosgenierung der niederen Glieder prim. aliphatischer Amine bzw. ihrer Hydrochloride ergibt zunächst nur die Carbamidsäure-chloride, da deren Zersetzungstemperaturen und die Siedepunkte der diesen entspr. Isocyanate zu dicht beieinander liegen. Erst die nachträgliche Behandlung mit salzsäurebindenden Mitteln, wie tert. Aminen<sup>2)</sup>, führt zu den freien Isocyanaten. Außerdem reagiert das Phosgen zu langsam, da die Chlorhydrate der niederen aliphatischen Amine zu schwer in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Ein weiteres Verfahren besteht in der thermischen Spaltung von N,N-Diphenyl-harnstoffen<sup>3)</sup>.



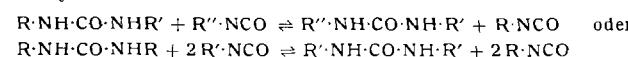
Auch die thermische Spaltung von o-Hydroxy-phenylurethanen<sup>4)</sup>, aus Brenzatechincarbonat und primären Aminen leicht darstellbar, führt zu Isocyanaten.



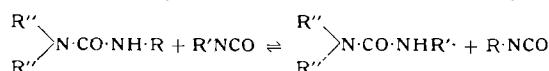
Hier soll eine neue, generell anwendbare und einfache Laboratoriumsmethode zur Herstellung von Isocyanaten mitgeteilt werden. Sie beruht auf einer in Analogie zur Umlagerungsreaktion stehenden Spaltung von N,N-di- und trisubstituierten Harnstoffen durch andere, schwerer flüchtige Mono- oder Diisocyanate, die infolge der großtechnischen Entwicklung leicht zugänglich geworden sind, wobei diese letztgenannten Isocyanate in die Harnstoffe anstelle der gewünschten Isocyanate eingebaut werden.

Es liegen Gleichgewichtsreaktionen vor, die im Falle der Verwendung eines Mono-isocyanates als spaltendes Agens rein schematisch wie folgt formuliert werden können:

A) für die Umsetzung N,N'-disubstituierter Harnstoffe mit Isocyanaten:



B) für die Umsetzung trisubstituierter Harnstoffe mit Isocyanaten:



R, R' und R'' können Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste sein; R' kann gleich R'' sein. Stets muß R-NCO flüchtiger als R'-NCO und R''-NCO sein. Durch Entfernung des leichter flüchtigen Isocyanates wird das Gleichgewicht im Sinne obiger Formulierungen laufend nach rechts verschoben.

Zur Spaltreaktion wird der als Ausgangskomponente dienende Harnstoff<sup>5)</sup> in einer Destillationsapparatur aufgeschmolzen oder in hochsiedenden Lösungsmitteln (z.B. Chlornaphthalin) gelöst und nach und nach mit dem Spalt-Isocyanat versetzt, wobei das niedriger siedende Isocyanat laufend abdestilliert. Die Temperaturen richten sich nach dem Siedepunkt der darzustellenden Isocyanate und dem Schmelzpunkt der neu entstandenen Harnstoffe. Sie bewegen sich zwischen 100 °C und 230 °C. Vakuum kann vorteilhaft sein. Die einfachste Ausführungsform besteht darin, daß man das Amin mit 2 bis 3 Mol eines geeigneten aromatischen Isocyanates zusammenbringt und das neugebildete Isocyanat abdestilliert.

Derart lassen sich gesättigte und ungesättigte aliphatische und cycloaliphatische ferner aromatische Isocyanate rein herstellen.

So wurden zum Beispiel in glatter Reaktion Methylisocyanat, Allylisocyanat und aus N,N-Dimethyl-N'-methoxypropyl-harnstoff und Toluylen-diisocyanat bei 140 °C und 20 Torr das Methoxypropylisocyanat gewonnen, das bei der Phosgenierung des Methoxypropylamins infolge teilweiser Äther-Spaltung nur im Gemisch mit dem fast siedepunktsgleichen Chlorpropylisocyanat anfällt.

Auch das  $\omega$ -Dimethylamino-propylisocyanat, das infolge seines basischen Charakters zur Selbstpolymerisation neigt und daher nur

sehr kurzlebig ist, war in 35 %iger Ausbeute darstellbar ( $K_{P_{13}}$  50–60 °C). Es wurde durch seinen Phenylharnstoff charakterisiert (Fp 93 °C).

Eingegangen am 31. August 1960 [Z 961]

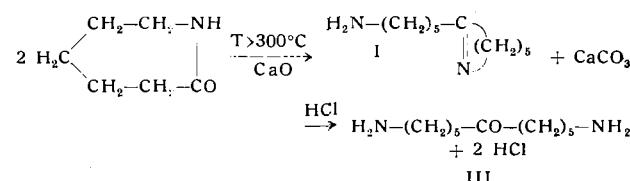
\* ) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ) Ausführliche Beschreibung der Darstellungsweisen für Isocyanate W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 [1949] u. Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 3. Aufl. 9. Bd., S. 1. — ) AP 2480088 [1945], 2480089 [1948], Monsanto. — ) D.R.P. 748714 [1940], I.G. Farben, Uerdingen, Erf. Strohmenger. — ) I.G. Farb. P.A. 771744 [1942], Erf. E. Petersen u. O. Bayer; s.a. W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 82 [1949]. — ) Darstellungsmethoden s. Houben-Weyl, 4. Aufl. Bd. VIII, S. 149 ff.

## Diaminoketone aus Lactamen

Von Dr. G. NAWRATH

Farbenfabriken Bayer A.G., Werk Dormagen

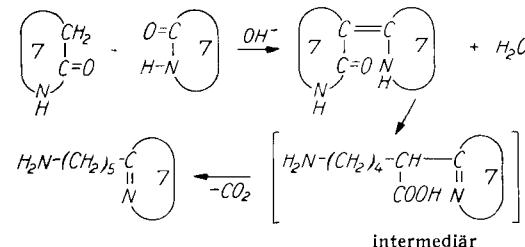
Erhitzt man Lactame in Gegenwart von Erdalkalioxyden auf über 300 °C, so erhält man unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in z.T. recht guten Ausbeuten die cyclischen Schiffsschen Basen (I) von  $\omega,\omega'$ -Diaminoketonen.



Besonders glatt verläuft die Reaktion beim  $\epsilon$ -Caprolactam (Ausbeuten an I um 55 %) und bei den beiden nächsthöheren Homologen. Die cyclischen Schiffsschen Basen haben einen coninähnlichen Geruch und nehmen an der Luft leicht  $\text{CO}_2$  auf. Mit wäßrigen Säuren bilden sich momentan unter Ringöffnung die schwerlöslichen Salze der sonst nur schwer zugänglichen  $\omega,\omega'$ -Diamino-ketone (III). Zu deren Reinigung kristallisiert man die Oxalate, Hydrochloride oder Sulfate aus wäßrigem Alkohol um. Bei der Acylierung der Schiffsschen Basen I erhält man unter Ringöffnung z.B. Diacetyl- bzw. Dibenzoyl-aminoketone. Nach spektroskopischen Untersuchungen liegen die Diaminketone in freier Form vollständig als Anhydro-Verbindungen (I) vor; die Bildung von Enaminen konnte ausgeschlossen werden.

Neben der Kondensation der Lactame unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung laufen, je nach Lactamringgröße, eine Reihe von Nebenreaktionen ab. So liefert Pyrrolidon erhebliche Mengen an Pyrrol-Derivaten. Für die Herstellung von Diaminoketonen eignet sich besonders  $\epsilon$ -Caprolactam sowie die beiden nächsthöheren Homologen. Geht man zu noch höheren Ringgliedern über, so entstehen höhernukleare Schiffssche Basen, bei denen eine Aminogruppe jeweils unter Wasseraustritt mit der Carbonylgruppe eines weiteren Moleküls reagiert. Während also normalerweise die Polymerisation des Caprolactams zu Polyamiden führt, entstehen in Gegenwart von Erdalkalioxyden über bisher nicht geklärte Zwischenstufen neue C—C-Bindungen.

Da in cyclischen Lactamen die CO-Gruppen besonders reaktiv sind, erscheint es wahrscheinlich, daß zwischen zwei Molekülen Caprolactam eine Art Knoerenagel-Kondensation mit Folgereaktionen stattfindet.



**Schiffssche Base des 1,11-Diamino-undekanon-(6) aus  $\epsilon$ -Caprolactam:** In einer VA-Retorte mit Metallbad werden 113 g Caprolactam (1 Mol) mit 120 g frisch geglütem, feingepulvertem Calciumoxyd langsam unter leichtem Stickstoff-Strom auf 500 °C erhitzt. Wenn nach etwa 5 h kein Destillat mehr übergeht, wird die erhaltene Rohbase zur Beseitigung nicht umgesetzter Lactam-Anteile mit 100 ml 20 %iger Natronlauge einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Die ölige Base wird von der unteren wäßrigen natronalkalischen Schicht abgetrennt und an einer kurzen Kolonne destilliert.  $K_{P_{13}}$  120–123 °C,  $K_{P_{10}}$  102–103 °C, Ausbeute etwa 50–55 g (57 %).

Eingegangen am 2. September 1960 [Z 964]