

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1372 Ak. 7.77 033 IV/12 Krefeld-Uerdingen, den 18.3.1944

18.3.44

BAG Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von cyangruppenhaltigen Kohlensäurederivaten.

Es ist bekannt, cyangruppenhaltige Kohlensäurederivate durch Umsetzung von cyangruppenhaltigen Aminen mit Salzen oder Estern der Isocyanensäure herzustellen. Ferner hat man bereits o-Cyanphenylisocyanat durch Spaltung von Isatin- β -oxim gewonnen.

Es wurde nun gefunden, dass man cyangruppenhaltige Kohlensäurederivate in technisch einfacher Weise durch Umsetzung von Thosgen mit cyangruppenhaltigen Oxyverbindungen oder Aminen herstellen kann. Trotz des bekannten Anlagerungsbestrebens von Thosgen und Chlorwasserstoff an Nitrile bleiben dabei die Cyangruppen überraschenderweise unverändert, sodass die cyangruppenhaltigen Kohlensäurederivate in hohen Ausbeuten anfallen.

Unter den cyangruppenhaltigen Oxyverbindungen können als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren z.B. in Frage: Glykolsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin, Acetonecyanhydrin, β -Milchsäurenitril, γ -Oxybuttersäurenitril, 2-Cyanphenol, 3-Cyanphenol und 4-Cyanphenol.

Als cyangruppenhaltige Amine können z.B. Aminoacetonitril, Alaninonitril, ω -Aminobutyronitril, β -(Dicyanäthyl)-amin, N-Phenyl- β -alaninonitril, o, m und p-Aminobenzonitril, 3-Amino-1,2-tolunitril, 4-Amino-1,2-tolunitril, 2-Amino-1,3-tolunitril und 3-N-Äthylamino-benzonitril Verwendung finden.

Der Umsatz der cyangruppenhaltigen Verbindungen mit Thosgen wird zweckmassig in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz eines salzsaurebindenden Mittels durchgeföhrt.

Als inerte Lösungsmittel sind z.B. geeignet: Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, Benzol, o-Dichlorbenzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol. Als chlorwasserstoffbindende Mittel können z.B. Verwendung finden: wässrige Alkalien wie z.B. Sodaaugung, Natronlauge und Kalilauge, wasserunlösliche Carbonate wie z.B. Krebse und tertiäre organische Basen wie z.B. Dimethylanilin und Diäthylanilin.

Bei dem Umsatz von einem Nitril cyangruppenhaltigen Oxybindung mit

einem Mol Phosgen entstehen Chlorameisensäureester, wogegen der Umsatz von zwei Mol Oxyverbindung mit einem Mol Phosgen cyangruppenhaltige Kohlensäureester liefert. Bei der Einwirkung von einem Mol Phosgen auf ein Mol eines cyangruppenhaltigen Amins erhält man die entsprechenden Harnstoffchloride oder Isocyanäureester, je nach dem ob man von einem sekundären oder primären Amin ausgeht. Setzt man ein Mol Phosgen mit zwei Mol eines der genannten Amine um, so erhält man je nach Art des Amins di- oder tetrasubstituierte cyangruppenhaltige Harnstoffe.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen cyangruppenhaltigen Kohlen-saurederivate können als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen und Pharmazeutika verwendet werden.

Beispiel 1. Eine Lösung von 610 Gewichtsteilen N-Phenyl-β-alanin-nitril in 600 Gewichtsteilen Toluol ~~gibt~~ wird mit 1000 Gewichts-teilen 16%iger Natronlauge unter kräftigem Rühren vermischt. In diese Mischung leitet man bei 0-5° 400 Gewichtsteile Phosgen im Verlauf von 2 1/2 Stunden ein. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 1/2 Stunde kräftig durchgerührt wurde, lässt man erkalten, trennt die wässrige Schicht von der öligen ab und trocknet letztere über Natrium-sulfat. Diese Schicht enthält etwa 800 Gewichtsteile N-β-Cyanäthyl-phenyl-harnstoffchlorid, d.h. 92% d.Th.

Beispiel 2. Zu einer Mischung von 1000 Gewichtsteilen Chloroform und 160 Gewichtsteilen Phosgen lässt man eine Lösung von 260 Ge-wichtsteilen m-Aminobenzonitril in 2000 Gewichtsteile Chloroform allmählich derart einlaufen, dass die Temperatur des Reaktionsge-misches 45° nicht übersteigt. Während des Einlaufens lässt man noch etwa 80 Gewichtsteile Phosgen in das Reaktionsgemisch einströmen. Nach beendigter Zugabe wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Dabei erhält man als Hauptfraktion 290 Gewichtsteile m-Cyanphenyl-isocyanat, (Kp. 118-122°/2 mm) d.h. 91% d.Th.

Beispiel 3. In eine Mischung aus 250 Gewichtsteilen Di-β-Cyan-äthylamin, 250 Gewichtsteilen Toluol und 1200 Gewichtsteilen 10%iger Natronlauge leitet man unter kräftigem Rühren bei etwa 50° 250 Ge-wichtsteile Phosgen ein. Hierauf wird die Toluollosung von der wäs-serigen Natronlauge abgeschieden, getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Als Hauptfraktion erhält man 270 Ge-wichtsteile Tetra-β-cyanäthylharnstoff vom Erstarrungspunkt 60-61°, d.h. 97% d.Th.

In eine Lösung von 180 Gewichtsteilen Phosgen in 750 Gewichtsteilen Toluol lässt man die Hälfte einer Mischung aus 300 Gewichtsteilen 3-Cyanphenol, 370 Gewichtsteilen Diäthylanilin und 125 Gewichtsteilen Toluol innerhalb 2 Stunden bei 5-10° einlaufen. Danach gibt man in das Reaktionsgemisch weitere 180 Gewichtsteile Phosgen und lässt die zweite Hälfte der Mischung aus Cyanphenol, Diäthylanilin und Toluol in weiteren 2 Stunden bei 5-10° einlaufen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf zur Entfernung überschüssigen Phosgens und des bei der Reaktion gebildeten Diäthylanilinchlorhydrates durchgeschüttelt, die Toluollösung abgeschieden und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend wird die Toluollösung unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Bei 100-105°/17 mm destilliert der Chlorameisensäure-3-cyanphenylester über. Die Ausbeute beträgt 420 Gewichtsteile, d. i. 92,5% d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von cyangruppenhaltigen Kohlensäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man cyangruppenhaltige Oxyverbindungen oder Amine mit Phosgen umsetzt.