

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1337

Krefeld-Uerdingen, den 13. April 1943

Akt. Z.

224 835 IV / 392

BAG

Target

Einger.

15.4.43

3414

30/4.17

Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polykondensationsprodukte.

Es ist bekannt, die durch Umsetzung von Carbamidsäureäthylester mit metallischem Natrium erhaltene Natriumverbindung mit Chlorkohlensäureäthylester zu monomolekularen Ammoniakdi- und -tricarbonsäureestern zu kondensieren.

Es wurde nun gefunden, dass man wertvolle stickstoffhaltige Polykondensationsprodukte erhält, wenn man die Alkalimetallverbindungen von Carbamidsäureestern mit organischen Verbindungen umsetzt, die mindestens 2 reaktionsfähige Halogenatome enthalten.

Unter den als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polykondensationsprodukte geeigneten organischen Verbindungen mit mindestens 2 reaktionsfähigen Halogenatomen seien z.B. genannt: die Bis- und Polychlorkohlensäureester von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. die Bischlorkohlensäureester des Äthylenglykols, Butylenglykols, Hexamethylenglykols und 2-Methyl-hexamethylenglykols, die Trichlorkohlensäureester des 1,2,4-Butantriols und 1,3,5-Hexantriols, die Chloride von mehrbasischen Carbonsäuren, wie z.B. Phosgen, Oxalylchlorid, Bernsteinsäuredichlorid, Adipinsäuredichlorid und Sebazinsäuredichlorid, die Bischlormethyläther von Glykolen, wie z.B. von Butylenglykol, Hexamethylenglykol, Dekamethylenglykol usw.

Als Carbamidsäureester können in Form ihrer Alkalimetallverbindungen z.B. Verwendung finden: der Carbamidsäureester des Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl- und Hexylalkohols, sowie die Biscarbamidsäureester des Äthylen-, Butylen- und Hexamethylenglykols.

Die Kondensation wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Alkalimetallverbindungen der Carbamidsäureester in einem inerten Lösungsmittel aufgeschlämmt werden. In diese Aufschlämmung lässt man unter kräftigem Rühren die Halogenverbindung, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel gelöst, einlaufen. Dabei trägt man dafür Sorge, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches möglichst unter 100° bleibt. Als inerte Lösungsmittel kommen für diesen Zweck z.B. in Frage: aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Heptan und Oktan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol und Xylol, Alkyläther, wie z.B.

-<-
Diäthyläther, Diisopropyläther, Diäthyläthylenglykoläther, cyclische Äther, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan usw.

Die erhaltenen Polykondensationsprodukte sind hochviskose Öle bis gummiartige feste Massen. Die letzteren können z.B. für die Herstellung von Überzügen auf Werkstoffen der verschiedensten Art, wie Metallen und Holz, Verwendung finden. Die hochviskosen Öle eignen sich z.B. als Imprägniermittel für Textilien.

Beispiel 1. Zu einer Aufschlammung von 110 Gewichtsteilen Natriumurethan in 700 Gewichtsteilen Diäthyläther lässt man 130 Gewichtsteile Äthylenglykolbischlorkohlensäureester unter kräftigem Rühren derart zulaufen, dass das Reaktionsgemisch im ständigen Sieden bleibt. Anschliessend wird die Mischung noch etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Hierauf trennt man das Natriumsalz von der Ätherlösung ab. Es wird durch mehrfaches kräftiges Auswaschen mit heissem Wasser hydrolysiert und vom Kochsalz befreit. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck erhält man ein farbloses, gummiartig plastisches Kondensationsprodukt, das in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und unschmelzbar ist. Aus der Ätherlösung lässt sich noch ein weiterer Anteil Kondensationsprodukt in Form eines hochviskosen farblosen äther- und benzollöslichen Öles gewinnen.

Beispiel 2. 110 Gewichtsteile Natriumurethan werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit 150 Gewichtsteilen 1,4-Butylenglykolbischlorkohlensäureester umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich durch Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser ein gummiartig plastisches Kondensationsprodukt durch Einengen der ätherischen Lösung, ausserdem noch ein hochviskoses öliges Produkt isolieren.

Verwendet man anstelle von Natriumurethan die Natriumverbindung des Carbonsäurebutylesters, so erhält man Kondensationsprodukte, die in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Benzol oder Toluol löslich sind.

Beispiel 3. 90 Gewichtsteile der Natriumverbindung des Carbonsäuremethylesters werden mit 400 Gewichtsteilen Benzol angeschlammert und unter lebhaftem Rühren mit 160 Gewichtsteilen Methyl-1,2-hexandiol-dichlorkohlensäureester versetzt, wobei

das Reaktionsgemisch eben im Sieden gehalten wird. Anschliessend wird das Gemisch noch etwa 1 Stunde bei 60-80° gerührt. Dann wird mit dem doppelten Volumen Wasser 1 Stunde lang kräftig durchgerührt. Die benzolische Lösung wird von der wässerigen abgetrennt, getrocknet und eingengt. Nach dem Abdestillieren geringer Mengen überschüssigen Bis-chlorkohlensäureesters unter vermindertem Druck hinterbleibt das Kondensationsprodukt in Form eines farblosen hochviskosen Öles.

Beispiel 4. Zu einer Aufschlämmung von 110 Gewichtsteilen Natriumurethan in 700 Gewichtsteilen Benzol lässt man langsam unter kräftigem Rühren 135 Gewichtsteile Adipinsäuredichlorid zulaufen, wobei sich das Reaktionsgemisch auf etwa 50° erwärmt. Dann heizt man das Gemisch noch etwa 1 Stunde zum Sieden, trennt den gebildeten Niederschlag von der benzolischen Lösung ab und wäscht mit heissem Wasser kochsalzfrei. Es hinterbleibt ein in Wasser unlösliches, in den meisten organischen Lösungsmitteln lösliches, hochviskoses dunkles Öl. Eine weitere Menge dieses Öles lässt sich durch Einengen der benzolischen Lösung und Abdestillieren des überschüssigen Säurechlorids als Rückstand gewinnen.

Beispiel 5. Ersetzt man in Beispiel 4 das Adipinsäuredichlorid durch 155 Gewichtsteile des Dichlormethyläthers des Butylenglykols, so lässt sich aus der benzolischen Lösung als Kondensationsprodukt ein sehr hochviskoses, fast farbloses wasserunlösliches Öl isolieren.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polykondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalimetallverbindungen von Carbamidsäureestern mit solchen organischen Verbindungen umsetzt, die mindestens 2 reaktionsfähige Halogenatome enthalten.