

J./F. 1290

Krefeld-Uerdingen, den 19. Mai 1942

FA 3 Target

RO 4 17

Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch aliphatisch disubstituierten Harnstoffen.

Es ist bekannt, unsymmetrisch aliphatisch disubstituierte Harnstoffe, also Verbindungen der Formel $H_2N.CO.NR_2$, worin R einen aliphatischen Rest bedeutet, dadurch herzustellen, dass man entweder Harnstoffchlorid mit Dialkylaminen oder Dialkylharnstoffchloride mit Ammoniak oder Alkalicyanate mit Dialkylaminsulfaten zur Reaktion bringt. Alle diese Verfahren liefern unbefriedigende Ausbeuten und sind insbesondere deshalb unvorteilhaft, weil sich die gebildeten Harnstoffe von den bei allen drei Verfahren nebenbei gebildeten anorganischen Salzen nur umständlich und unter Verringerung der Ausbeute trennen lassen.

Es wurde nun gefunden, dass Harnstoff selbst mit sekundären aliphatischen Aminen in der Wärme glatt nach folgender Gleichung reagiert: $CO(NH_2)_2 + R_2NH=NH_2.CO.NR_2 + NH_3$, worin R einen aliphatischen Rest bedeutet.

Diese Umsetzung ist umso überraschender, als Amine mit zwei aromatischen oder mit einem aliphatischen und einem aromatischen Rest mit Harnstoff überhaupt nicht reagieren.

Die Ausbeuten dieses Verfahrens sind bemerkenswert hoch, vor allem aber fällt als Nebenprodukt nur gasförmiges Ammoniak an, das von dem gebildeten Harnstoff einfach und ohne jeden Verlust an Endprodukt abgetrennt werden kann. Die erfindungsgemäße Reaktion wird durch blosses Erhitzen der beiden Komponenten, z.B. auf $100-150^\circ$, durchgeführt. Bei zu niedrigem Siedepunkt des angewandten Amins ist ein Druckgefäss erforderlich.

Beispiel 1.

36 Gewichtsteile Harnstoff werden mit 80 Gewichtsteilen Di-n-butylamin im offenen Gefäss unter Rühren auf 130° erhitzt. Die Abspaltung von Ammoniak ist in 6 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird zu

Entfernung von wenig unverändertem Harnstoff und Dibutylamin mit 5%iger Salzsäure gewaschen und nach dem Abtrennen der wässerigen Säurelösung mit Soda neutralisiert und getrocknet. Man erhält 87 Gewichtsteile (=84% d.Th.) asymmetrischen Di-n-butylharnstoff, der ein zähes hellgelbes Öl darstellt.

Die Elementaranalyse ergibt: Kohlenstoff 62,9
Stickstoff 16,0
Wasserstoff 10,9

Berechnet für: Dibutylharnstoff 62,9
Stickstoff 16,3
Wasserstoff 11,6

Beispiel 2.

36 Gewichtsteile Harnstoff werden mit 48 Gewichtsteilen Diäthylamin auf 130° unter Rühren im Autoklav erhitzt. Dabei steigt der Druck auf 20 Atmosphären. Bei gleichbleibender Temperatur wird das sich bildende Ammoniak im Laufe einer Stunde abgeblasen, wobei der Druck auf 1 Atmosphäre zurückgeht. Nach dem Abkühlen auf 80°, bei welcher Temperatur der Überdruck verschwunden ist, wird der Autoklavinhalt mit heissem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Wassers unter vermindertem Druck wird der Diäthylharnstoff in grossen weissen Blättern, die bei 69° erstarren, erhalten. Ausbeute 66 Gewichtsteile = 95% d.Th.

Beispiel 3.

420 Gewichtsteile Harnstoff werden mit 405 Gewichtsteilen Dimethylamin im Autoklav unter Rühren auf 130° erhitzt. Dabei steigt der Druck auf 60 Atmosphären. Durch vorsichtiges Abblasen des Ammoniaks während ungefähr 1-2 Stunden wird der Druck auf 10 Atmosphären gesenkt. Man destilliert hierauf das überschüssige Dimethylamin ab, wobei der Druck auf 0 Atmosphären zurückgeht und nimmt nach dem Erkalten den Autoklavrückstand mit heissem Alkohol auf. Der asymmetrische Dimethylharnstoff kristallisiert aus der erkalteten alkoholischen Lösung in weissen Blättchen, die bei 133° schmelzen. Erhalten werden 505 Gewichtsteile = 83% d. Th.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch aliphatisch dimethylharnstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man Harnstoff mit sekundären aliphatischen Aminen erhitzt.

0890