



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 103/75

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

619 687

(21) Gesuchsnummer: 11071/79

(62) Teilgesuch von: 387/76

(22) Anmeldungsdatum: 15.01.1976

(30) Priorität(en): 22.01.1975 DE 2502412

(24) Patent erteilt: 15.10.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.10.1980

(73) Inhaber:
Akzo N.V., Arnhem (NL)

(72) Erfinder:
Dr. Ing. Hans Georg Zengel, Kleinwallstadt (DE)
Dr. Dipl.-Chem. Manfred Bergfeld, Erlenbach (DE)

(74) Vertreter:
Appatex Textil-Apparate AG, Rorschach

(54) Verfahren zur Herstellung von Bibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-bis-N-chloramid und Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-bis-N-chloramid.

(57) Bis-N-chloramide von Äthylen-1.2-bis-phenyl-4'.4''-dicarbonsäure oder Naphthalin-1.6-dicarbonsäure werden hergestellt, indem man Äthylen-1.2-bis-phenyl-4'.4''-dicarbonsäurediamid bzw. Naphthalin-1.6-dicarbonsäurediamid in einer Mischung aus Eisessig und einem Alkaliacetat bei Temperaturen von 10 bis 30°C chloriert.

Brauchbare Verfahren zur Herstellung aromatischer Bis-N-chloramide waren bisher nicht bekannt. Solche Bis-N-chloramide sind als Vorprodukte von technisch wichtigen Diisocyanaten bedeutend.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Äthylen-1.2-bis-phenyl-4.4'-carbonsäure-bis-N-chloramid oder Naphthalin-2.6-dicarbonsäure-bis-N-chloramid, dadurch gekennzeichnet, dass man Äthylen-1.2-bis-phenyl-4.4'-dicarbonsäurediamid bzw. Naphthalin-1.6-dicarbonsäurediamid in einer Mischung aus Eisessig und einem Alkaliacetat bei Temperaturen von 10 bis 30°C chloriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Natriumacetat einsetzt.

Bis-N-chloramide sind wertvolle Zwischenverbindungen, die u. a. zur Herstellung von Diurethanen, Diharnstoffen, Diaminen und Diisocyanaten verwendet werden können. Aus der DT-PS 909 455 und einer Veröffentlichung von Eckert et al. in Reyon + Synthetica + Zellwolle 29, Seiten 43–53 (1951) sind als aliphatische Vertreter dieser Stoffklasse bisher nur das Adipin-, Pimelin-, Kork- und Sebacinsäure-bis-N-chloramid bekannt. Diese Verbindungen lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren in 37- bis 95%iger Ausbeute herstellen. Hingegen war für die Herstellung von aromatischen Bis-N-chloramiden bisher kein geeignetes Verfahren bekannt. Lediglich in der US-PS 3 105 848 wird die Herstellung von Isophthalsäure-bis-N-chloramid durch Chlorieren von Isophthalsäureamid beschrieben. Bei der Nacharbeitung dieses bekannten Verfahrens erhält man Isophthalsäure-bis-N-chloramid jedoch in einer Ausbeute von nur 3,5% d. Th., das isomere Terephthalsäure-bis-N-chloramid lässt sich nach diesem Verfahren überhaupt nicht herstellen.

Erst kürzlich gelang es nach einem in der BE-PS 812 357 beschriebenen Verfahren sowohl das Terephthalsäure- als auch das Isophthalsäure-bis-N-chloramid in hoher Ausbeute zu synthetisieren. Cycloaliphatische und weitere aromatische Bis-N-chloramide sind bisher nicht bekannt geworden.

Wegen der Bedeutung, welche Bis-N-chloramiden als Vorprodukte technisch wichtiger Diisocyanate zukommt, bestand das Bedürfnis, weitere Verbindungen dieser Stoffklasse zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Bibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-bis-N-chloramid oder Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-bis-N-chloramid, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Bibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-diamid bzw. Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-diamid in einer Mischung aus Eisessig und einem Alkaliacetat bei Temperaturen von 10 bis 30°C chloriert.

Die genannten Bis-N-chloramide sind neu und lassen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren in ausgezeichneten Ausbeuten herstellen.

Das Alkaliacetat wird mit Vorteil zumindest in stöchiometrischer Menge, d. h. mindestens zwei Mole Alkaliacetat je

Mol Diamid, eingesetzt. Vorzugsweise wird Natriumacetat angewandt.

Die Chlorierung der Säureamide verläuft exotherm. Die Anwendung höherer als der genannten Temperaturen ist insofern nachteilig, als unter diesen Bedingungen durch Hydrolyse merkliche Mengen der entsprechenden Dicarbonsäure entstehen. Aus ökonomischen Gründen wird die Chlorierung bevorzugt bei 5 bis 25°C durchgeführt, wobei die Reaktionswärme durch Wasserkühlung abgeführt werden kann.

Die erfindungsgemässen Chlorierungen können sowohl bei Normaldruck als auch bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Mit steigendem Druck nimmt zwar die benötigte Reaktionszeit ab, der bevorzugte Druckbereich liegt jedoch aus ökonomischen Gründen etwa zwischen 1 und 6 ata.

Da bei den erfindungsgemässen Chlorierungen die Umsetzung in heterogener Phase erfolgt, ist für eine gute Durchmischung der Suspension zu sorgen. Die Verdünnung des Reaktionsgemisches sollte mindestens so bemessen sein, dass dasselbe ohne Schwierigkeiten gerührt oder auf andere Weise durchmischt werden kann.

Bei Einhaltung der genannten Verfahrensbedingungen ist die Chlorierung nach etwa 0,25 bis 2 Stunden beendet. Das Amid wird praktisch quantitativ in das Bis-N-chloramid überführt, ohne dass zwischenzeitlich eine Lösung auftritt. Die nach abgeschlossener Chlorierung vorliegende Suspension enthält als Feststoff lediglich das N-Chloramid. Die Produkte können in einfachster Weise z.B. durch Abfiltrieren oder Abschleudern abgetrennt werden. Nach dem Waschen z.B. mit kaltem Wasser und Trocknen bei z.B. 50°C im Vakuum erhält man sie in höchster Reinheit.

Beispiel 1

17 g (= 63,5 mMol) Bibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-diamid wurden in einer Lösung aus 500 ml Eisessig und 10,4 g (0,127 Mol) Natriumacetat unter kräftigem Rühren suspendiert. Nach sechsstündiger Chlorierungsdauer wurde die gelbe Aufschlammung abgesaugt und zweimal mit je 30 ml Eisessig und anschliessend je zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Es konnten so insgesamt 18,5 g (= 86% d. Th.) Bibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-bis-N-chloramid als farbloses, feinkörniges Pulver isoliert werden.

Beispiel 2

21,4 g (0,1 Mol) Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)-diamid wurden analog Beispiel 1 in einer Lösung aus 500 ml Eisessig und 18 g (0,22 Mol) Natriumacetat unter kräftigem Rühren eingetragen. In die gut gerührte Suspension wurde im Verlaufe von 5 Stunden bei Raumtemperatur ein feinverteilter Chlorstrom eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde der weisse Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und dreimal mit je 20 ml kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen hinterblieben 28,1 g (= 99% d. Th.) an Bibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-bis-N-chloramid als feines, farbloses Pulver.