



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 119/042

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑪

629 754

⑳① Gesuchsnummer:	9508/77	㉔③ Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
㉔② Anmeldungsdatum:	02.08.1977		
㉔③⑩ Priorität(en):	05.08.1976 DE 2635280 19.01.1977 DE 2702051	㉔⑦② Erfinder:	Wolfgang Reichmann, Düsseldorf (DE) Klaus König, Leverkusen (DE)
㉔④② Patent erteilt:	14.05.1982		
㉔④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.05.1982	㉔⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Monoisocyanaten.**

⑤⑦ Monoisocyanate der Formel



in welcher

R für einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen steht,

werden aus den entsprechenden Carbamidsäurechloriden erhalten, indem man die Carbamidsäurechloride in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln mit mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindungen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu Additionsverbindungen der Isocyanate R-NCO umsetzt und die Additionsverbindung anschliessend thermisch in das gewünschte Isocyanat R-NCO und die mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindung zerlegt, wobei man gleichzeitig das gebildete Monoisocyanat destillativ von der mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung abtrennt.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren aliphatischen Monoisocyanate sind beispielsweise wertvolle Ausgangsverbindungen für Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika.

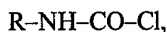
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Monoisocyanaten der Formel



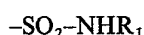
in welcher

R für einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht, aus den entsprechenden Carbamidsäurechloriden der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Carbamidsäurechloride in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln mit mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindungen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu Additionsverbindungen der Isocyanate $R-NCO$ umsetzt und die Additionsverbindung anschließend thermisch in das gewünschte Isocyanat $R-NCO$ und die mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindung zerlegt, wobei man gleichzeitig das gebildete Monoisocyanat destillativ von der mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung abtrennt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindungen die charakteristische Gruppierung



aufweisende Amide der Schwefelsäure oder organischer Sulfonsäuren eingesetzt werden, wobei R_1 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest steht.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindungen Phenole eingesetzt werden, welche mindestens eine die Azidität der phenolischen Hydroxylgruppe(n) erhöhende, Elektronen anziehende Gruppe als Substituenten aufweisen.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindungen organische Verbindungen verwendet werden, welche mindestens eine Urethangruppe $-NH-CO-O$ aufweisen.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Monoisocyanaten aus den entsprechenden Carbamidsäurechloriden.

Isocyanate werden bekannterweise durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen hergestellt. Die Reaktion verläuft über die Stufe der Carbamidsäurechloride, die bei höherer Temperatur in die entsprechenden Isocyanate und Chlorwasserstoff spalten. Liegt der Siedepunkt des herzustellenden Isocyanats deutlich über der Zersetzungstemperatur des Carbamidsäurechlorids, so kann der bei der Zersetzung gebildete Chlorwasserstoff insbesondere bei Verwendung eines inerten organischen Lösungsmittels problemlos aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Wenn jedoch die Zersetzungstemperatur des Carbamidsäurechlorids in der Nähe oder oberhalb des Siedepunkts des Isocyanats liegt, so gelangt das Isocyanat in den Gasraum, wo es mit dem Chlorwasserstoff zu Carbamidsäurechlorid rekombiniert. Deshalb verläuft die Spaltung unvollkommen; das Isocyanat wird nur in geringer Ausbeute und mit Carbamidsäurechlorid verunreinigt erhalten.

Der geschilderte Sachverhalt trifft für aliphatische Monoisocyanate zu, deren aliphatische Reste 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, wobei die Schwierigkeiten bei der Herstellung von Methylisocyanat am grössten sind.

In der Patentliteratur sind zahlreiche Verfahren beschrieben, die die genannten Schwierigkeiten beseitigen sollen. Ein Grossteil der Verfahren beschreibt die Spaltung von Carbamidsäurechloriden unter Verwendung von Chlorwasserstoffakzeptoren.

So ist bekannt, Isocyanate aus Carbamidsäurechloriden in Gegenwart von organischen Basen (z.B. tertiären Aminen) oder Carbonsäure-dialkylamiden (DE-OS 1 593 554) oder Tetraalkylharnstoffen (US-PS 3 644 461) in organischen Lösungsmitteln herzustellen. Ferner wird zur Absorption des Chlorwasserstoffs die Verwendung von Wasser (DE-AS 2 156 761) und von wässrigen Lösungen oder Suspensionen anorganischer Basen (GB-PS 1 208 862) beschrieben. Auch Olefine werden als Chlorwasserstoffakzeptoren genannt (DE-OS 2 210 285).

Alle genannten Verfahren weisen den gravierenden Nachteil auf, dass Nebenprodukte entstehen (korrosive organische oder anorganische Salze oder Alkylchloride), die entweder kostspielig aufgearbeitet werden müssen oder aber eine Umweltbeeinträchtigung darstellen. Darüber hinaus besteht bei Verwendung von organischen Basen die Gefahr von Nebenreaktionen zu di- und trimeren Isocyanaten. In Gegenwart von Wasser wird ein beträchtlicher Teil des Carbamidsäurechlorids zum Amin-hydrochlorid hydrolysiert, so dass nur im Falle des reaktionsträgen tertiären Butylisocyanats gute Ausbeuten erzielt werden.

Auch die Herstellung von niedrigsiedenden aliphatischen Monoisocyanaten durch thermische Spaltung von Carbamidsäurechloriden in organischen Lösungsmitteln unter Anwendung spezieller Verfahrenstechniken ist bekannt.

Nach DE-AS 1 193 034 wird die thermische Spaltung des Carbamidsäurechlorids in einem mit Rückflusskühler und trennwirksamer Kolonne versehenen Reaktor durchgeführt. Durch den Rückflusskühler entweicht Chlorwasserstoff, während Isocyanat, Carbamidsäurechlorid und Lösungsmittel zurückgehalten werden. Das gebildete Isocyanat gelangt in die Kolonne und kann am Kolonnenkopf abgenommen werden. Durch einen Rücklaufteiler wird der grösste Teil des Isocyanats zurückgeführt, damit in die Kolonne aufsteigender Chlorwasserstoff vollständig absorbiert wird und in Form von Carbamidsäurechlorid in den Reaktor zurückgelangt.

Bei der kontinuierlichen Durchführung dieses Verfahrens wird an Carbamidsäurechlorid verarmte Lösung laufend dem Reaktor entnommen, an anderer Stelle mit Carbamidsäurechlorid angereichert und dem Reaktor wieder zugeführt.

In den deutschen Offenlegungsschriften 2 411 441, 2 411 442 und 2 422 211 werden Verfahrensvarianten beschrieben, die auf dem im vorgenannten Verfahren angegebenen Prinzip beruhen und nur apparative Veränderungen zum Inhalt haben.

Zwar wird durch die genannten Verfahren die Herstellung von niedrigsiedenden aliphatischen Monoisocyanaten durch thermische Spaltung von Carbamidsäurechloriden ermöglicht, jedoch sind auch hier schwerwiegende Nachteile zu nennen:

1. Die Chlorwasserstoffabtrennung erfordert Rückflusskühler mit grossen Kühlflächen, die in energetisch aufwendiger Weise mit Kältemittel betrieben werden müssen, damit Isocyanat und Carbamidsäurechlorid quantitativ zurückgehalten werden.

2. Zur destillativen Abtrennung von Carbamidsäurechlorid-freiem Isocyanat aus dem Reaktionsgemisch werden

hochwirksame Fraktionierkolonnen benötigt, wobei ein hohes Rücklaufverhältnis eingestellt werden muss.

3. Die Verfahren lassen sich nur günstig durchführen, wenn verhältnismässig verdünnte Carbamidsäurechloridlösungen (1 bis 30%ig) eingesetzt werden.

4. Bei der kontinuierlichen Durchführung (grosstechnisch kommt nur eine solche in Frage) muss die Reaktionslösung mehrfach im Kreis geführt werden.

All dies hat zur Folge, dass die Reaktionskomponenten (Isocyanat, Carbamidsäurechlorid und Lösungsmittel) im Prozess mehrmals verdampft und kondensiert, bzw. abgekühlt und wieder aufgeheizt werden müssen, wodurch ein hoher Energieverbrauch verursacht wird. Aus dem Einsatz von verdünnten Lösungen und der Notwendigkeit der vielen Kreisläufe resultiert eine lange Verweilzeit und somit eine niedrige Raum-Zeit-Ausbeute. Durch die lange Verweilzeit besteht die Gefahr der Ausbeuteminderung durch Trimerisierung des Monoisocyanats. Der Prozess erfordert einen hohen Aufwand an Mess- und Regeltechnik. Hieraus, aus der niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute und der Notwendigkeit des Einsatzes von hochwirksamen Fraktionierkolonnen ergibt sich für die technische Produktion ein hoher Investitionsaufwand.

Durch die vorliegende Erfindung wird nun eine völlig neuartige Möglichkeit eröffnet, niedrigsiedende aliphatische Monoisocyanate aus den entsprechenden Carbamidsäurechloriden in guten Ausbeuten ohne grösseren apparativen Aufwand herzustellen, wobei eine Rekombination von Chlorwasserstoff mit gebildetem Monoisocyanat völlig ausgeschlossen bleibt.

Das neue, der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Prinzip besteht darin, die Carbamidsäurechloride mit mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindungen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu Addukten der gewünschten Monoisocyanate umzusetzen und anschliessend diese Addukte thermisch in das gewünschte Monoisocyanat und die als Hilfsmittel eingesetzte, mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindung zurückzuspalten. Gleichzeitig mit dieser thermischen Spaltung der Addukte erfolgt die destillative Trennung der Spaltprodukte.

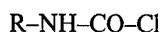
Auf diese Weise gelingt es, aus den Carbamidsäurechloriden den Chlorwasserstoff in kurzer Zeit ohne apparativen Aufwand quantitativ und in reiner Form bei niedriger Temperatur aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wobei die Rekombination von Isocyanat und Chlorwasserstoff zu Carbamidsäurechlorid nicht eintreten kann, da sich das Isocyanat vollständig an das verwendete Hilfsmittel addiert. Anschliessend spaltet die Carbamidsäurechlorid-freie Additionsverbindung bei höherer Temperatur wieder auf, und das freigesetzte Isocyanat kann rasch und in reiner Form durch Destillation problemlos isoliert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Monoisocyanaten der Formel



in welcher

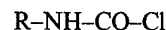
R für einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, aus den entsprechenden Carbamidsäurechloriden der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Carbamidsäurechloride in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln mit mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindungen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu Additionsverbindungen der Iso-

cyanate $\text{R}-\text{NCO}$ umsetzt und die Additionsverbindung anschliessend thermisch in das gewünschte Isocyanat $\text{R}-\text{NCO}$ und die mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindung zerlegt, wobei man gleichzeitig das gebildete Monoisocyanat destillativ von der mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung abtrennt.

Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemässe Verfahren sind Carbamidsäurechloride der Formel



in welcher

R für einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht. Insbesondere kann R für eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, oder Propenyl-Gruppe stehen. Vorzugsweise steht R für eine Methylgruppe.

Derartige Carbamidsäurechloride entstehen durch Umsetzung der entsprechenden Amine $\text{R}-\text{NH}_2$ mit Phosgen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung. Die Carbamidsäurechloride können beim erfindungsgemässen Verfahren auch im Gemisch mit bis zu äquimolaren Mengen an den entsprechenden Monoisocyanaten $\text{R}-\text{NCO}$ eingesetzt werden. Derartige Carbamidsäurechlorid-Isocyanat-Gemische entstehen durch partielle thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung aus den entsprechenden Carbamidsäurechloriden.

Beim erfindungsgemässen Verfahren werden die Carbamidsäurechloride bzw. die Carbamidsäurechlorid-Isocyanat-Gemische vorzugsweise in 5- bis 50gewichtsprozentigen Lösungen in unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmitteln eingesetzt.

Als Lösungsmittel können z. B. verwendet werden: Aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, n-Propylchlorid, n-Butylchlorid und Isomere, Amylchlorid, Cyclohexylchlorid, Äthylidenchlorid, Dichloräthylen, Äthylenchlorid, Dichlorpropan, Dichlorbutan, Isopropylbromid, n-Propylbromid, Butylbromid, Äthyljodid, Propyljodid sowie fluorierte oder teilweise fluorierte Verbindungen; aromatische und substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Fluorbenzol, Difluorbenzol, Nitrobenzol, aromatische Äther; Naphthalinderivate wie Chlornaphthalin; Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetophenon; Ester wie Ameisensäureäthylester, Essigsäure-alkylester, Propionsäureester, Phthalsäureester und andere hochsiedende Ester; sonstige organische Verbindungen wie Schwefelkohlenstoff, Methyl-tert.-butyläther, Äthylpropyläther, Tetrahydrofuran, Acetonitril. Selbstverständlich können auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwendet werden. Vorzugsweise werden Chlorbenzol und/oder Äthylenchlorid verwendet.

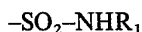
Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende organische Verbindungen sind insbesondere solche die

- a) einen mindestens 20°C über der Rückspalttemperatur liegenden Siedepunkt aufweisen,
- b) im Temperaturbereich von -20 bis 130°C mit Carbamidsäurechloriden unter Chlorwasserstoffabspaltung zu Isocyanat-Additionsverbindungen reagieren und
- c) deren Additionsverbindungen mit aliphatischen Monoisocyanaten der oben genannten Formel $\text{R}-\text{NCO}$ im Temperaturbereich von 100 bis 250°C das entsprechende Monoisocyanat abspalten.

Je nach Konstitution der mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden organischen Verbindungen erfolgt die Bildung der Isocyanat-Additionsverbindung gemäss b),

sowie ihre Spaltung gemäss c) bei unterschiedlichen Temperaturen innerhalb der genannten Temperaturbereiche. So erfolgt die Bildung der Additionsverbindungen unter Verwendung der nachstehend beschriebenen Schwefelsäure- bzw. Sulfonsäureamide im Temperaturbereich von -20 bis 100°C und die Spaltung der Additionsverbindungen im Temperaturbereich von 100 bis 250°C , während die entsprechenden Temperaturbereiche bei Verwendung der nachstehend beschriebenen Phenole oder Urethane bei -20 bis $+130^{\circ}\text{C}$ (Bildung der Additionsverbindung) bzw. bei 130 bis 250°C (Spaltung der Additionsverbindung) liegen.

Den obengenannten Voraussetzungen a)–c) entsprechen insbesondere die für das erfindungsgemässe Verfahren bevorzugten Verbindungen, welche mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweisen, wobei R_1 für einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest steht und vorzugsweise eine Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butyl-Gruppe bedeutet. Diese Verbindungen weisen neben den genannten Gruppen keine weiteren unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemässen Verfahrens reaktiven Gruppierungen auf. Besonders bevorzugte derartige Verbindungen sind N-monosubstituierte Amide der Schwefelsäure oder von organischen Mono- oder Polysulfonsäuren der Formeln



In diesen letztgenannten Formeln hat

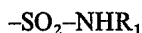
R_1 die bereits oben genannte Bedeutung, während

R_2 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–20 vorzugsweise 1–4 Kohlenstoffatomen, einen Phenyl- oder einen p-Toluyrest steht und

R_3 für einen Phenyl- oder Alkylrest mit 1–3 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Vertreter dieser besonders bevorzugten Verbindungen sind z. B. N,N'-Dimethyl-schwefelsäurediamid, N,N'-Dibutyl-schwefelsäurediamid, N-Äthyläthansulfonsäureamid, N-Methyl-benzolsulfonsäureamid, N-Butyl-naphthalinsulfonsäureamid, N,N'-Diäthylbenzol-1,4-disulfonsäurediamid oder N,N'-Dipropylpropan-1,3-disulfonsäurediamid.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten mindestens eine Gruppierung der Formel



aufweisenden Verbindungen können grundsätzlich aus den entsprechenden Säurechloriden, d. h. Sulfurylchlorid bzw. den Chloriden organischer Sulfonsäuren und primären Aminen unter Chlorwasserstoff-Abspaltung hergestellt werden.

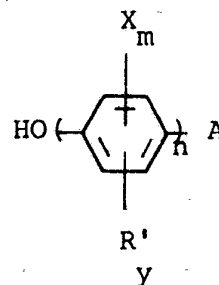
Für das erfindungsgemässe Verfahren kommen neben den genannten bevorzugten bzw. besonders bevorzugten Verbindungen auch Umsetzungsprodukte von Sulfurylchlorid bzw. organischen Sulfonsäurechloriden mit primären Di- oder Polyaminen in Betracht. Zur Herstellung für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten Hilfsmittel kommen beispielsweise folgende Sulfonsäurechloride in Frage: Aliphatische Sulfonsäurechloride mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Methansulfonsäurechlorid, Äthansulfonsäurechlorid, Butansulfonsäurechlorid, Oktadecansulfonsäurechlorid, Methan-disulfonsäure-chlorid oder technische Gemische verschiedener Sulfonsäurechloride wie sie bei der Sulfochlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen anfallen (Ullmann, Bd. 16, S. 562). Ferner finden aromatische Sulfonsäurechloride des Benzols, des Toluols und des Naph-

thalins mit 1 bis 4 $-\text{SO}_2-\text{Cl}$ -Gruppen Verwendung. Als Beispiele seien genannt: Benzolsulfonsäurechlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid, Benzylsulfonsäurechlorid, Benzol-1,3-disulfonsäure-dichlorid usw.

Als primäre Amine seien beispielsweise genannt: Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, Butylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin-1,2, Propylendiamin-1,3, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Cyclohexylamin, Anilin, am Kern inerte Substituenten aufweisende

Aniline. Weitere für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete, mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende organische Verbindungen sind insbesondere beliebige Phenole, welche mindestens eine die Azidität der phenolischen Hydroxylgruppen erhöhende, Elektronen anziehende Gruppe, vorzugsweise mindestens eine Cyano-, Nitro- oder Halogen-Gruppe als Substituenten aufweisen und im übrigen – bis auf die Hydroxylgruppe – unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemässen Verfahrens inert sind.

Erfindungsgemäss bevorzugte derartige Phenole sind solche der Formel



in welcher

R' für eine Hydroxylgruppe oder einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–4 Kohlenstoffatomen steht, oder in welcher zwei Reste R' einen gegebenenfalls durch weitere Gruppen X und/oder gegebenenfalls durch weitere Hydroxylgruppen substituierten annelierten aromatischen Ring bilden können,

A für Wasserstoff, einen Rest X , einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Sulfon-Gruppe $-\text{SO}_2-$ steht,

X für eine Cyano-, Nitro- oder Halogen-Gruppe, vorzugsweise für Chlor oder eine Nitrogruppe steht,

n für 1 oder 2, vorzugsweise für 1 steht,

m für eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise für 1 oder 2, steht, oder in welcher m im Falle des Vorliegens eines mit X substituierten annelierten Rings oder im Falle von $n=2$ und $\text{A}=-\text{SO}_2-$, auch für 0 stehen kann und

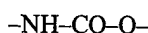
y für 0, 1 oder 2 steht.

Beispiele derartiger Phenole sind

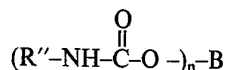
p-Chlorphenol,
2,4-Dichlorphenol,
2,4,6-Trichlorphenol,
Pentachlorphenol,
o-, m-, p-Nitrophenol,
3-Hydroxybenzonitril
4-Hydroxybenzonitril,
2-Chlor-4-nitrophenol,
2-Chlor-6-nitrophenol,
3-Chlor-2-nitrophenol,
4-Chlor-2-nitrophenol,
2-Chlor-6-methylphenol,
6-Chlor-3-methylphenol,
4-Chlor-3-methylphenol,
2,4,6-Trichlor-3-methylphenol,
4-Chlor-1,3-dihydroxybenzol,
6-Bromnaphthol-2,

2-Chlornaphthol-1,
1-Chlornaphthol-2,
8-Chlornaphthol-2,
2,4-Dichlornaphthol-1,
1-Nitronaphthol-2,
8-Nitronaphthol-2,
4,4'-Sulfonylbisphenol,
4,4'-(1-Methyläthyliden)-bis-(2,6-dichlorphenol),
p-Fluorphenol,
p-Bromphenol,
2,4,6-Tribromphenol,
p-Jodphenol.

Weitere für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete, mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisende Verbindungen sind beliebige organische Verbindungen, welche mindestens eine Urethangruppe



aufweisen und ansonsten unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemässen Verfahrens inert sind. Bevorzugte derartige Urethane sind z. B. solche der Formel



in welcher

R'' für einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für einen gegebenenfalls olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für eine Methylgruppe steht,

B für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen steht und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

Besonders bevorzugt sind solche obiger Formel entsprechende Urethane, bei denen R'' dem Substituenten R des Carbamidsäurechlorids entspricht, da in diesem Fall die Herstellung des erfindungswesentlichen Hilfsmittels in situ durch Umsetzung des Carbamidsäurechlorids mit dem entsprechenden Alkohol B(OH)_n erfolgen kann.

Typische Vertreter erfindungsgemäss geeigneter Urethane sind die Umsetzungsprodukte von einem Mol eines Isocyanats R''-NCO (bzw. eines Carbamidsäurechlorids R-NH-CO-Cl) mit einem Mol eines Alkohols B(OH)_n.

Für die Herstellung derartiger Urethane geeignete Monoisocyanate sind neben den erfindungsgemässen Verfahrensprodukten z. B. n-Hexylisocyanat, n-Decylisocyanat, Phenylisocyanat oder 1-Isocyanato-naphthalin. Für die Herstellung der erfindungsgemäss einzusetzenden Urethane geeignete Alkohole B(OH)_n sind z. B. Methanol, Äthanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Decanol, Cyclohexanol, Äthylenglykol, Propandiol, Butandiol, Neopentylglykol, Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemässen Verfahren auch beispielsweise aus mehrwertigen Isocyanaten wie z. B. Hexamethyldiisocyanat, 2,4-Diisocyanatotoluol oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und beispielsweise einwertigen Alkoholen wie z. B. Methanol oder Cyclohexanol hergestellte Urethane eingesetzt werden. Wesentlich für die Eignung der Urethane für das erfindungsgemässe Verfahren ist lediglich, dass sie mindestens einmal die Urethangruppe -NH-CO-O- aufweisen und einen mindestens 20 °C

über der Rückspalttemperatur liegenden Siedepunkt aufweisen.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

- 5 Im Temperaturbereich von -20 bis + 130 °C erfolgt die Umsetzung der mindestens ein aktives Wasserstoffatom aufweisenden Verbindung mit dem Carbamidsäurechlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung in Gegenwart der oben beispielhaft genannten Lösungsmittel. Hierzu werden vorzugsweise
- 10 die Reaktionspartner bei Raumtemperatur gemischt, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, dass pro Carbamidsäurechlorid-Gruppe mindestens ein aktives Wasserstoffatom des Hilfsmittels vorzugsweise 1-1,5 Wasserstoffatome des Hilfsmittels zur Verfügung stehen.
- 15 Nach Vermischen der Ausgangsmaterialien wird die Reaktion, d. h. die Adduktbildung unter Chlorwasserstoffabspaltung durch gelindes Erwärmen innerhalb des genannten Temperaturbereichs, im Falle der Schwefelsäure- bzw. Sulfonsäureamide vorzugsweise auf 60 bis 80 °C, im Falle
- 20 der Phenole bzw. Urethane vorzugsweise auf 40 bis 100 °C in Gang gesetzt. Nachdem mindestens 90% der theoretisch zu erwartenden Chlorwasserstoffmenge abgespalten und dem Reaktionsgefäss entwichen sind, wobei im Falle der Verwendung der genannten Phenole bzw. Urethane Restmengen
- 25 von Chlorwasserstoff vorzugsweise durch Erwärmen auf 130 °C entfernt werden, erfolgt die zweite Stufe der erfindungsgemässen Umsetzung, die thermische Spaltung des Additionsprodukts. Hierzu genügt es, das Reaktionsgefäss auf eine Temperatur innerhalb des Temperaturbereichs von
- 30 100-250 °C, im Falle der Schwefelsäure- bzw. Sulfonamide vorzugsweise auf 130 bis 160 °C, bei Verwendung der substituierten Phenole vorzugsweise auf 160 bis 180 °C und bei Verwendung der genannten Carbamidsäureester vorzugsweise auf 180 bis 200 °C zu erhitzen. Das gebildete Monoisocyanat destilliert hierbei sofort nach seiner Bildung ab. In
- 35 Abhängigkeit vom Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels werden hierbei gegebenenfalls Gemische von Monoisocyanat und eingesetztem Lösungsmittel als Destillat erhalten, die zwecks weiterer Abtrennung einer weiteren Destillation unterzogen werden müssen. Bei Verwendung von niedrigsiedenden Lösungsmitteln destillieren diese bereits vor Erreichen der Zersetzungstemperatur des Addukts ab während bei Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln diese im
- 40 Reaktionsgefäss verbleiben.
- 45 Im allgemeinen entsteht die Hauptmenge des Isocyanats bei den genannten Spalttemperaturen von 130 bis 160 °C, 160 bis 180 °C bzw. 180 bis 200 °C. Zur Vervollständigung der Rückspaltung wird die Sumpftemperatur im ersten und zweiten Fall auf ca. 200 °C und im dritten auf ca. 220 °C erhöht.

Nach Abtrennung des Isocyanats liegt das eingesetzte Hilfsmittel im Sumpf unverändert vor. Durch erneute Zugabe von Carbamidsäurechloridlösung kann der Prozess mehrmals wiederholt werden. Ist dies beabsichtigt, so führt man

- 55 zweckmässigerweise die Rückspaltung jeweils nicht völlig zu Ende, um eine unnötige Temperaturbelastung der Reaktionskomponenten zu vermeiden.
- Aus den obigen Darlegungen geht schon hervor, dass das erfindungsgemässe Verfahren sehr gut für eine kontinuierliche Durchführung geeignet ist. Hierfür werden mehrere Reaktionsgefässe etwa in Form einer Kaskade hintereinandergeschaltet. Carbamidsäurechloridlösung und Hilfsmittel werden kontinuierlich vermischt und dem ersten Reaktionsgefäss zugeführt, in dem bei etwa 50 bis 70 °C der
- 60 Hauptteil des Chlorwasserstoffs abgespalten wird. Im zweiten Reaktionsgefäss wird bei 70 bis 100 °C die Chlorwasserstoffabspaltung vervollständigt. Im dritten und in eventuell weiteren Reaktionsgefässen wird das Isocyanat freigesetzt

und zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Sumpf des letzten Reaktionsgefäßes wird das Hilfsmittel an den Ausgangspunkt des Prozesses zurückgeführt. Aus dem Destillat oder den vereinigten Destillaten wird durch Fraktionierung das Isocyanat isoliert, das Lösungsmittel, das noch Carbamidsäurechlorid enthalten kann, an anderer Stelle mit Carbamidsäurechlorid angereichert und dem Prozess wieder zugeführt.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren aliphatischen Monoisocyanate sind wertvolle Ausgangsverbindungen für Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika.

Beispiel 1

In einem 4-Liter-Vierhalskolben mit Rührer, Kontaktthermometer und Füllkörperkolonne (Höhe = 30 cm, Durchmesser = 5 cm) mit Rücklaufteiler wird bei 20 °C zu 1026 g (6 Mol) Benzolsulfonsäure-methylamid eine Lösung von 467,5 g (5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 500 ml Chlorbenzol gegeben. Im Verlauf von 1 Stunde wird die Temperatur auf 100 °C erhöht, wobei 98% der berechneten Menge Chlorwasserstoff bei geschlossenem Rücklaufteiler durch die Kolonne und den aufgesetzten Rückflusskühler entweichen und in Wasser absorbiert werden. Anschliessend wird das Gemisch auf die Rückflusstemperatur des Chlorbenzols (130 °C) erhitzt. Bei dieser Temperatur setzt die Abspaltung des Methylisocyanats ein, welches während weiterer 3 Stunden durch allmähliche Erhöhung der Sumpftemperatur auf 200 °C und bei geöffnetem Rücklaufteiler zusammen mit dem Chlorbenzol entweicht. Dabei destilliert ein Gemisch aus 276 g (4,84 Mol) Methylisocyanat, 5 g N-Methylcarbamidsäurechlorid und 540 g Chlorbenzol ab. (Rohausbeute 97%). Bei der Redestillation dieses Gemisches werden 270 g (4,74 Mol) reines, chlorfreies Methylisocyanat gewonnen (Reinausbeute 94,7%).

Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 654 g (6 Mol) Methansulfonsäure-methylamid mit 467,5 g (5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 500 ml Chlorbenzol bei 20 °C vermischt. Durch allmähliche Temperaturerhöhung auf 100 °C werden innerhalb von 90 Minuten 97% der berechneten Chlorwasserstoffmenge abgespalten.

Anschliessend wird allmählich auf 130 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt Methylisocyanat zusammen mit dem Lösungsmittel abzudestillieren. Unter allmählicher Temperaturerhöhung destillieren zwischen 130 und 200 °C innerhalb von 4 Stunden zusammen mit dem Lösungsmittel 270,8 g Methylisocyanat (entsprechend 95% der Theorie) ab. Die Reinausbeute nach der Redestillation beträgt 267,9 g Methylisocyanat (entsprechend 94% der Theorie).

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden 620 g (5 Mol) N,N'-Dimethylsulfurylamid mit 537,5 g (5 Mol) N-Äthylcarbamidsäurechlorid in 500 ml o-Dichlorbenzol umgesetzt. Es werden nach Spaltung des Addukts und Redestillation des Isocyanat-Lösungsmittel-Gemisches 319,5 g Äthylisocyanat (entsprechend 90% der Theorie) erhalten.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 werden 738 g (6 Mol) Methansulfonsäureäthylamid mit 607,5 g (5 Mol) N-Isopropylcarbamidsäurechlorid in 500 ml Chlorbenzol umgesetzt. Die Reinausbeute an Isopropylisocyanat beträgt 98% der Theorie.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 werden 1110 g (6 Mol) p-Toluolsulfonsäuremethylamid mit 607,5 g (5 Mol) N-Propylcarbamid-

säurechlorid in 500 ml Xylol umgesetzt. Die Reinausbeute an n-Propylisocyanat beträgt 96% der Theorie.

Beispiel 6

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 1282,5 g (7,5 Mol) Benzolsulfonsäure-methylamid mit 467,5 g (5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 500 ml Chlorbenzol bis 100 °C umgesetzt. Anschliessend wird innerhalb von 30 Minuten die Temperatur auf 160 °C erhöht und weitere 3 Stunden in dieser Höhe gehalten. Während dieser Zeit werden nach und nach 300 ml Chlorbenzol zugetropft. Es destilliert ein Isocyanat-Lösungsmittel-Gemisch ab, das 3,5 Mol Methylisocyanat (entsprechend 70% der Theorie) enthält. Nach Abkühlen des Sumpfes werden 327,3 g (3,5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in Form von 50%iger Chlorbenzollösung zugefügt und, wie beschrieben in Methylisocyanat überführt. Der Vorgang wird noch weitere vier Mal wiederholt, wobei jeweils die dem erhaltenen Methylisocyanat äquivalente Menge N-Methylcarbamidsäurechlorid ersetzt wird. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Durchgang	Einsatz Mole Carbamidsäurechlorid	Methylisocyanat im Destillat (in Molen)
1	5	3,5
2	3,5	3,4
3	3,4	3,6
4	3,6	3,3
5	3,3	3,4
6	3,4	3,2

Insgesamt werden 2075,7 g (22,2 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid eingesetzt. Bei der Redestillation der vereinigten Destillate werden 1145,7 g (20,1 Mol) Methylisocyanat (entsprechend 90,5% der Theorie) gewonnen.

Beispiel 7

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 540 g (4,2 Mol) p-Chlorphenol mit 327,3 g (3,5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 600 ml Chlorbenzol bei 20 °C vermischt. Durch allmähliche Temperaturerhöhung auf 130 °C wurden innerhalb von 2 Stunden 99% der berechneten Chlorwasserstoffmenge abgespalten. Anschliessend wurde auf 160 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur setzte die Methylisocyanat-Abspaltung merklich ein. Das Methylisocyanat wurde zusammen mit Chlorbenzol abdestilliert. Während der Destillation wurde die Temperatur auf 180 °C erhöht und 3 Stunden in dieser Höhe gehalten. In dieser Zeit destillierten 150 g Methylisocyanat (entsprechend 75% der Theorie) zusammen mit Chlorbenzol ab. Die Reinausbeute nach der Redestillation betrug 145,6 g Methylisocyanat (entsprechend 73% der Theorie).

Beispiel 8

Analog Beispiel 7 wurden 684,6 g (4,2 Mol) 2,4-Dichlorphenol mit 376,3 g (3,5 Mol) N-Äthylcarbamidsäurechlorid in 600 ml o-Dichlorbenzol umgesetzt. Es wurden nach Spaltung des Addukts und Redestillation des Isocyanat-Lösungsmittel-Gemisches 213,7 g Äthylisocyanat (entsprechend 86% der Theorie) erhalten.

Beispiel 9

Analog Beispiel 7 wurden 827,4 g (4,2 Mol) 2,4,6-Trichlorphenol mit 425,3 g (3,5 Mol) N-Isopropylcarbamidsäurechlorid in 600 ml Chlorbenzol umgesetzt. Die Reinausbeute an Isopropylisocyanat betrug 270,7 g (entsprechend 91% der Theorie).

Beispiel 10

Analog Beispiel 7 wurden 729,1 g (4,2 Mol) 4-Chlor-2-nitrophenol mit 425,3 g (3,5 Mol) N-Propylcarbamidsäurechlorid in 800 ml o-Xylol umgesetzt. Die Reinausbeute an n-Propylisocyanat betrug 235 g (entsprechend 79% der Theorie).

Beispiel 11

Analog Beispiel 7 wurden 599 g (4,2 Mol) 4-Chlor-3-methylphenol mit 327,3 g (3,5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 800 ml o-Dichlorbenzol umgesetzt. Die Reinausbeute an Methylisocyanat betrug 163,6 g (entsprechend 82% der Theorie).

Beispiel 12

Analog Beispiel 7 wurden 750,1 g (4,2 Mol) 2-Chlor-naphthol-1 mit 376,3 g (3,5 Mol) N-Äthylcarbamidsäurechlorid in 600 ml Chlorbenzol umgesetzt. Die Reinausbeute an Äthylisocyanat betrug 191,3 g (entsprechend 77% der Theorie).

Beispiel 13

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 1036,9 g (5,25 Mol) 2,4,6-Trichlorphenol mit 327,3 g (3,5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 500 ml Chlorbenzol unter Chlorwasserstoff-Abspaltung umgesetzt, wobei die Endtemperatur 139 °C betrug. Anschliessend wurde innerhalb von 30 Minuten die Temperatur auf 180 °C erhöht und weitere 3 Stunden in dieser Höhe gehalten. Während dieser Zeit wurden nach und nach 300 ml Chlorbenzol zugetropft. Es destillierte ein Isocyanat-Lösungsmittel-Gemisch ab, das 2,1 Mole Methylisocyanat (entsprechend 60% der Theorie) enthielt. Nach Abkühlen des Sumpfes wurden 196,4 g (2,1 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in Form von 50%iger Chlorbenzollösung zugefügt und, wie beschrieben, in Methylisocyanat überführt. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt, wobei jeweils die dem abdestillierten Methylisocyanat äquivalente Menge Carbamidsäurechlorid ersetzt wurde. Es wurden insgesamt 9,6 Mole Carbamidsäurechlorid in 9,3 Mole Methylisocyanat (entsprechend 97% der Theorie) überführt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Beispiel 14

Analog Beispiel 7 wurden 550,2 g (4,2 Mol) N-Methylcarbamidsäurebutylester, hergestellt aus N-Methylcarb-

Tabelle 1

Vorgang	Carbamidsäurechlorid Mole	Isocyanat Mole
1	3,5	2,1
2	2,1	2,2
3	2,2	1,8
4*	1,8	3,2

* Endtemperatur: 200 °C

amidsäurechlorid und n-Butanol, mit 327,3 g (3,5 Mol) N-Methylcarbamidsäurechlorid in 500 ml Chlorbenzol unter Chlorwasserstoff-Abspaltung umgesetzt. Anschliessend wurde auf 180 °C erhitzt, wobei Methylisocyanat zusammen mit Lösungsmittel abdestillierte. Während der Destillation wurde die Temperatur innerhalb von 3 Stunden auf 200 °C erhöht. Es wurden nach Redestillation des Isocyanat-Lösungsmittel-Gemisches 175,6 g Methylisocyanat (entsprechend 88% der Theorie) erhalten.

Beispiel 15

Analog Beispiel 14 wurden 726,6 g (4,2 Mol) N-Äthylcarbamidsäurehexylester, hergestellt aus N-Äthylcarbamidsäurechlorid und n-Hexanol, mit 376,3 g (3,5 Mol) N-Äthylcarbamidsäurechlorid in 500 ml o-Dichlorbenzol umgesetzt. Die Reinausbeute an Äthylisocyanat betrug 229,6 g (entsprechend 81% der Theorie).

Beispiel 16

Analog Beispiel 14 wurden 777 g (4,2 Mol) N-Isopropylcarbamidsäurecyclohexylester, hergestellt aus N-Isopropylcarbamidsäurechlorid und Cyclohexanol, mit 425,3 g (3,5 Mol) N-Isopropylcarbamidsäurechlorid in 500 ml o-Xylol umgesetzt. Man erhielt 223,1 g Isopropylisocyanat (entsprechend 75 % der Theorie).

Beispiel 17

Analog Beispiel 14 wurden 575,4 g (2,1 Mol) Bis-(N-propylcarbamidsäure)-neopentylester mit 425,3 g (3,5 Mol) N-Propylcarbamidsäurechlorid in 800 ml Chlorbenzol umgesetzt. Die Reinausbeute an n-Propylisocyanat betrug 250 g (entsprechend 83% der Theorie).