

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

69 948

Opis przedrukowany
ze względu na zauważone
błędy

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.10.1969 /P. 136492/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.XII.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1975

Kl. 120, 17/03

MKP C07c 127/12.

Twórca wynalazku: Zygmunt Wirpsza

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA PODSTAWIONYCH MOCZNIKÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania podstawionych moczników alifatycznych lub alifatyczno-aromatycznych z telomerycznych adduktów związków zawierających wiązania nienasycone, a zwłaszcza winylowe bezprotonowego kwasu Lewisa i kwasu izocyjanowego.

Znane są sposoby otrzymywania podstawionych moczników w reakcji izocyjanianów z amoniakiem lub aminami oraz z reakcji amin z kwasem izocyjanowym /na przykład wydzielającym się podczas stapiania z mocznikiem/.

Synteza podstawionych moczników przy użyciu izocyjanianów jest jednakże kosztowna, gdyż wymaga drogich izocyjanianów i w zastosowaniu do syntezy polimerów niecelowa, gdyż łatwiej jest otrzymać polimery bezpośrednio z izocyjanianów niż pośrednio poprzez podstawione moczniki. Synteza podstawionych moczników z amin i kwasu izocyjanowego wymaga uprzedniego otrzymywania amin, co jest procesem dość skomplikowanym, zwłaszcza w odniesieniu do amin alifatycznych /synteza nitryli i ich uwodornianie/. Ponadto przy stapianiu amin z mocznikiem proces na ogół nie zatrzymuje się na pochodnych jednopodstawionych, gdyż podwyższonej temperaturze reakcji odszczepiają one amoniak i tworzą równolegle również pochodne dwupodstawione.

Aby móc w szerszym zakresie wykorzystać podstawione moczniki w syntezie organicznej konieczne było znalezienie możliwie prostego i taniego sposobu ich otrzymywania.

Stwierdzono, że podstawione alifatyczne lub alifatyczno-

aromatyczne moczniki zawierające w cząsteczce co najmniej jedną grupę - NHCON można otrzymać przez reakcję z aminami I lub II-rzędowymi, korzystnie z amoniakiem, telomerycznych adduktów związków zawierających wiązania nienasycone, zwłaszcza winylowe, bezprotonowych kwasów Lewisa i kwasu izocyjanowego.

Takie telomeryczne addukty, będące parami jonowymi kationu organicznego i anionu nieorganicznego otrzymuje się znanym sposobem przez telomeryzację związków zawierających wiązania winylowe z kwasem izocyjanowym wobec kwasu Lewisa /schemat 1/.

Na schemacie tym MeX_n oznacza bezprotonowy kwas Lewisa, w którym Me - oznacza pierwiastek tworzący związki koordynacyjne, X oznacza chlorowec, n- jest liczbą całkowitą odpowiadającą wartościowości pierwiastka Me, a m - jest dodatnią liczbą całkowitą.

Sposób według wynalazku zobrażowano na schemacie 2, na którym oznaczenia MeX_n i m są analogiczne jak na schemacie 1a R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru lub dowolną grupę alifatyczną aromatyczną lub alifatyczno-aromatyczną. Aminę I lub II-rzędową korzystnie amoniak, stosuje się w ilości niezbędnej do wiązania kwasu Lewisa znajdującego się w addukcie i do przereagowania z grupą izocyjanianową, a więc w ilości nie mniejszej niż dwa gramorównoważniki aminy na każdą parę jonową adduktu, korzystnie w ilości o jeden gramorównoważnik większej od tej którą może wiązać w warunkach zobojętniania i wydzielania produktu kwasu Lewisa skompleksowany w addukcie. Ilość ta może być oczywiście większa, gdyż nadmiar lotnej aminy nie ma ujemnego wpływu na produkt, jednak ze względów ekonomicznych jest to nie celowe. W środowisku bezwodnym kwas Lewisa wydzielany jest z adduktu zwykle przez dodatek stechiometrycznej molowo ilości aminy. W roztworze wodnym lub alkoholowym ilość równoważników aminy niezbędna do całkowitego zobojętnienia kwasu Lewisa będzie odpowiadała ilości gramorównoważników kwasu protonowego powstałego na skutek hydrolizy bezprotonowego kwasu Lewisa. Podstawione moczniki wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej znanymi sposobami, na przykład przez ekstrakcję.

Przy użyciu adduktów związku nienasyconego z jednym wiązaniem podwójnym np. izobutyleny, otrzymuje się cząsteczki zawierające jedną grupę mocznikową. Przy użyciu mieszaniny związków z jednym wiązaniem podwójnym i z wieloma wiązaniami podwójnymi, na przykład izobutyleny z cyklopentadienem otrzymuje się związki zawierające więcej niż jedną grupę mocznikową. Wielkość cząsteczki zależy od wielkości rodnika kationu organicznego pary jonowej /adduktu/. Aminę wprowadza się w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym przy czym temperatura mieszaniny może wzrosnąć w wyniku egzotermicznej reakcji. Reakcję można prowadzić w obecności rozpuszczalników. Rozpuszczalnikiem może być nadmiar związku zawierającego wiązania nienasycone, niskowrzący rozpuszczalnik może służyć do utrzymywania temperatury reakcji w jego temperaturze wrzenia.

Zaletami sposobu według wynalazku w stosunku do znanych dotychczas rozwiązań są: wyeliminowanie konieczności uprzednie-

go otrzymywania alifatycznych amin a tym bardziej izocyjanianów, użycie do reakcji prostych, dostępnych i tanich surowców wyjściowych, możliwość otrzymywania jednopodstawionych moczników nie zanieczyszczonych mocznikami dwupodstawionymi. Zaletą sposobu według wynalazku w porównaniu ze sposobem otrzymywania analogicznych podstawionych moczników przez reakcję etlomerycznych izocyjanianów z aminami jest wyeliminowanie operacji wyodrębnienia czystego, oligomerycznego izocyjanianu, aby następnie przereagować go z aminą. W związku z tym odpada również konieczność stosowania bezwodnych, niekiedy toksycznych lub o przykrym zapachu amin trzeciorzędowych do rozkładu pary jonowej, będącej adduktem telomerycznego związku winylowego, kwasu Lewisa i kwasu izocyjanowego.

Konieczność stosowania bezwodnych związków utrudnia przemysłowe stosowanie znanych sposobów ze względu na konieczność przeprowadzenia dodatkowych operacji suszenia i hermetyzacji aparatury.

Do otrzymania podstawionych moczników sposobem według wynalazku można stosować nie tylko aminy bezwodne lecz również aminy nieosuszone a nawet ich wodne roztwory, na przykład 25-procentowy wodny roztwór amoniaku. Zbędne jest również chłodzenie aminy oraz mieszanie reakcyjnej podczas reakcji rozkładu adduktów.

W tych warunkach nie zachodzi gwałtowna polimeryzacja ewentualnie nieprzereagowanego kwasu izocyjanowego.

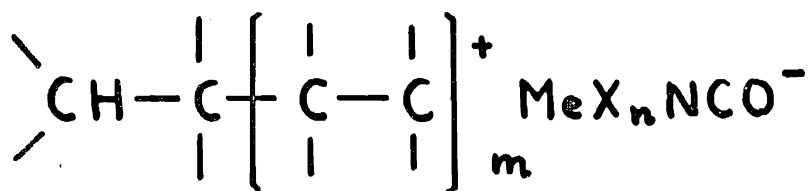
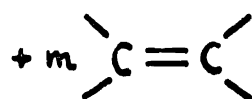
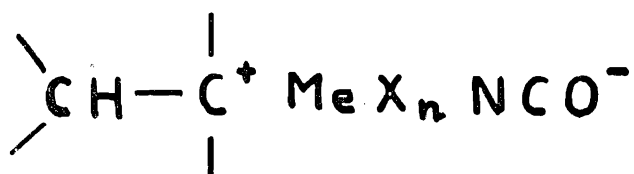
P r z y k ł a d I. Do mieszaniny 43 g/1 mol/ kwasu izocyjanowego i 280 g /5 moli/ izobutyleny, w obojętnej, suchej atmosferze w temperaturze -78°C , wprowadza się intensywnie mieszając 0,33 mola /57,5 g/ czterochlorku tytanowego rozcieńczonego 25 g toluenu. Mieszaninę ogrzewa się następnie do $+6^{\circ}\text{C}$, po upływie pół godziny w tej temperaturze zadaje nadmiarem wodnego roztworu amoniaku /do wyraźnego zapachu NH_3 /. Wodę i nieprzereagowany węglowodór odparowuje się do sucha w temperaturze $105-110^{\circ}\text{C}$, po czym osad ekstrahuje eterem etylowym w aparacie Soxhleta. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 80 g /wydajność 25%/ liniowego oligomeru poliizobutyleny zakończonego grupą mocznikową, o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym 400. Oligomer ten w podczerwieni wykazuje absorbcję I i II pasma amidowego przy liczbie falowej 1550 i 1690 cm^{-1} oraz szerokie pasmo absorbyjne grupy NH przy liczbie falowej 3300 cm^{-1} . Analiza elementarna wykazuje 76,06%C i 12,86%H.

P r z y k ł a d II. Do mieszaniny 43 g/1 mol/ kwasu izocyjanowego, 112 g /2 mole/ izobutyleny i 66 g /1 mol/ cyklopentadienu w obojętnej, suchej atmosferze, w temperaturze -50°C wkrapla się intensywnie mieszając 1 molowy roztwór 39 g /0,2 mola/ czterochlorku tytanowego w toluenie. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 10°C i po 18 godz. w tej temperaturze zadaje 122 g 25-procentowego wodnego roztworu amoniaku, dokładnie miesza, oddestylowuje do sucha wodę z toluenem i nie przereagowanymi węglowodorami, które następnie oddziela i zawraca do reakcji. Pozostałość ekstrahuje się eterem w aparacie Soxhleta. Otrzymuje się 35 g oligomeru węglowodorowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 610, zawierającego 9,2% azotu i wykazującego w podczerwieni I i II pasmo absorbyjne grupy amidowej przy liczbie falowej 1555 i 1690 cm^{-1} .

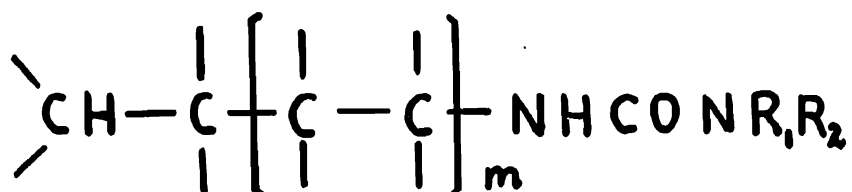
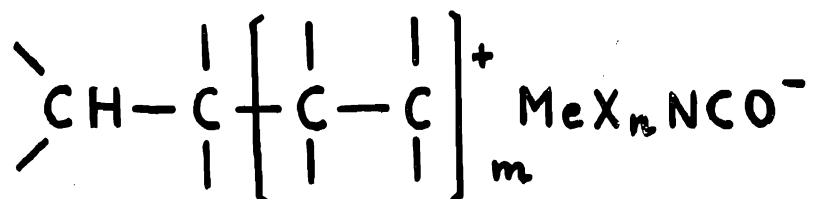
P r z y k ł a d III. Do adduktu otrzymanego z 43 g/1 mola/ kwasu izocyjanowego 130 g /1,25 mola/ styrenu i 82,5 g/1,25 mola/ cyklopentadienu oraz 26,7 g AlCl_3 w roztworze 370 ml nitrometanu i 500 ml toluenu mieszając, w temperaturze 0°C wprowadzono 112 g aniliny. Osad odsączono i przepłukano toluenem. Z przesączu po destylacji z parą wodną i odparowaniu pozostałości do sucha otrzymano 96 g substancji zawierającej 1,7% azotu i wykazującej w podczerwieni absorpcje I i II pasma amidowego przy liczbie falowej 1550 i 1700 cm^{-1} oraz pierścienia aromatycznego w zakresie $700\text{--}750\text{ cm}^{-1}$.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania podstawionych moczników, alifatycznych lub alifatyczno-aromatycznych z tolomerycznych adduktów związków zawierających wiązania nienasycone zwłaszcza winylowe, bezprotonowego kwasu Lewisa i kwasu izocyjanowego, znamien-ny tym, że addukty te rozkłada się aminami I lub II-rzędowymi, korzystnie amoniakiem, użytymi w ilości nie mniejszej niż dwa gramorównoważniki aminy na każdą parę jonową adduktu, korzystnie w ilości o jeden gramorównoważnik większej od tej która może związać w warunkach zobojętniania i wydzielania produktu kwas Lewisa skompleksowany w addukcie, po czym znanymi sposobami wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej podstawione moczniki.



Schemat 1



Schemat 2