

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209939

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 23 10 79

(21) (PV 7167-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 10 78

(P 28 46 184.9)

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 06 84

(51) Int. Cl.³

C 07 C 119/042

(C 07 C 119/042,
119/045, 119/048)

(72)

Autor vynálezu

KOENIG KARL-HEINZ dr., FRANKENTHAL, OESER HEINZ-GUENTER dr.
a FEUERHERD KARL-HEINZ dr., LUDWIGSHAFEN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

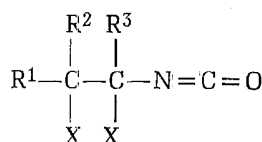
(54) Způsob výroby α,β -dihalogenalkylisokyanátů

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby α,β -dihalogenalkylisokyanátů reakcí halogenů s α,β -nenasycenými alkylisokyanáty.

α,β -dihalogenalkylisokyanáty nejsou, s výmkou α,β -dichlorethylisokyanátů, dosud známy; α,β -dichlorethylisokyanát se připravuje substituční chlorací β -chlorethylisokyanátu elementárním chlorem, při níž rovněž vznikají poměrně významná množství β,β -dichlorethylisokyanátu a isomerních tri-chlorethyl-, tetrachlorethyl- a pentachlorethylisokyanátů (viz německý patent číslo 1 122 058).

Nyní bylo zjištěno, že α,β -dihalogenalkylisokyanáty obecného vzorce I



(I),

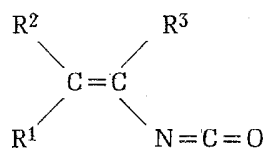
ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo aryllovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 společně s uhlíkovým atomem,

2

na který jsou navázány, tvoří cyklohexylový zbytek, a

X představuje atom chloru nebo bromu, je možno zvláště výhodně získat tak, že se α,β -nenasycené alkylisokyanáty obecného vzorce II



(II),

ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, nechají reagovat s halogeny obecného vzorce

X_2 ,

ve kterém

X má shora uvedený význam, v přítomnosti rozpouštědla inertního za reakčních podmínek, při teplotě od -35 do $+90$ °C.

Tento dosud neznámý syntetický postup, tj. působení elementárního halogenu na α,β -nenasycené alkylisokyanáty, poskytuje jed-

noduchým a hospodárným způsobem α,β -dihalogenalkylisokyanáty v dobrém výtěžku a dobré čistotě. Hladký průběh reakce nebylo možno v žádném případě očekávat, protože z *Angew. Chemie* **74**, 848–855 (1962) je známo, že již za velmi mírných reakčních podmínek je možno vodíkové atomy alifatických isokyanátů substituovat halogenem. Při substituční halogenaci se však uvolňuje halogenvodík, který, jako v případě vinylisokyanátu, snadno vede k polymeraci α,β -nenasyceného isokyanátu [viz německý patent číslo 1 173 454 a *Ann. Chem.* **244**, 35 (1988)]. Při reakci podle vynálezu však nebyla pozorována ani polymerace ani substituce, ale pouze adice elementárního halogenu.

Jako alkylové zbytky ve významu symbolů R^1 , R^2 a R^3 přicházejí v úvahu například methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, sek.butylová, isobutylová, n-pentylová, 3-methylbutylová, n-hexylová nebo 4-methylpentylová skupina, jako arylové zbytky pak skupina fenylová nebo fta-tylová.

Výše zmíněné α,β -dihalogenalkylisokyanáty jsou cennými produkty pro syntézu například barviv, výchozích látek pro přípravu laků, činidel k ochraně rostlin a farmaceutik, protože obsahují tři reaktivní centra s odstupňovanou chemickou reaktivitou, a to isokyanátoskupinou, velmi reaktivní atom halogenu v poloze α a méně reaktivní atom halogenu v poloze β . Další reakce těchto látek nepřinášejí žádné obtíže, protože zmíněné sloučeniny, na rozdíl od isokyanátů halogenovaných v poloze α , známých z literatury, se nevyskytují ve formě isomerních halogenidů alkylidenkarbamových kyselin. Tyto halogenidy alkylidenkarbamových kyselin totiž v důsledku přítomnosti dvojné vazby mezi atomy uhlíku a dusíku velmi snadno podléhají hydrolytickým reakcím, což znamená, že jejich použitelnost jako výchozích látek nebo meziproductů je, vzhledem k jejich nestálosti, velmi omezená.

α,β -dihalogenalkylisokyanáty obecného vzorce I, ve kterém R^1 , R^2 , R^3 a X mají shora uvedený význam, s tím omezením, že znamená-li X atom chloru, nepředstavují R^1 , R^2 a R^3 současně atomy vodíku, jsou novými látkami.

Adice halogenu na α,β -nenasycený alkylisokyanát probíhá hladce při teplotě v rozmezí od -35 do $+90^\circ\text{C}$, s výhodou od -10 do $+30^\circ\text{C}$. Při dodržení teplotního intervalu od -35 do $+90^\circ\text{C}$ se netvoří žádné směsi productů, vznikající například eliminací halogenvodíku z výsledného α,β -dihalogenalkylisokyanátu za vzniku β -halogenalkenylisokyanátu, z něhož může novou adicí halogenu vzniknout α,β,β -trihalogenalkylisokyanát.

Reakce se provádí v přítomnosti organického rozpouštědla inertního za reakčních podmínek. Vhodnými rozpouštědly jsou chlorované alifatické uhlovodíky, jako dichlor-

methan, tetrachlormethan, chloroform, 1,2-dichlorethan, a aromatické uhlovodíky, jako benzen nebo toluen. K reakci podle vynálezu je možno používat i směsi těchto rozpouštědel.

Reakci je možno provádět bez tlaku nebo pod tlakem, s výhodou za tlaku 0,1 až 0,3 MPa, diskontinuálně nebo kontinuálně.

α,β -nenasycený alkylisokyanát obecného vzorce II a halogen obecného vzorce X₂ se k reakci účelně nasazují v ekvimolárním množství, je však možno pracovat i s malým nadbytkem některé z reakčních komponent, s výhodou s nadbytkem do 10 % mol.

Reakci podle vynálezu je možno v praxi provádět tak, že se buď halogen nebo α,β -nenasycený alkylisokyanát vnese do inertního organického rozpouštědla a k této směsi se pak za míchání a regulace teploty pomalu přidá druhá reakční složka. Reakční směs se míchá ještě 1 až 20 hodin, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku a zbytek se podrobí frakční destilaci za sníženého tlaku.

α,β -dihalogenalkylisokyanáty vyrobené způsobem podle vynálezu jsou poměrně citlivé na zvýšenou teplotu a bez toho, že by se z nich odštěpoval halogenovodík, je lze destilovat pouze za sníženého tlaku při teplotě v destilační baňce cca 10 až 90 $^\circ\text{C}$.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Do 4 500 dílů hmotnostních suchého dichlormethanu se při teplotě 0°C uvede 315 dílů hmotnostních plynného chloru a ke směsi se pak za míchání a chlazení přikape při teplotě -5°C 370 dílů hmotnostních 1-propenylisokyanátu. Reakční směs se ještě 12 hodin míchá při teplotě místnosti, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Získá se 650 dílů hmotnostních surového produktu, který je z 80 % tvořen α,β -dichlor-n-propylisokyanátem. Frakční destilací za sníženého tlaku je možno získat žádaný produkt v čistém stavu.

Produkt vře při 52 až 56 $^\circ\text{C}/2\,700\text{ Pa}$ a má index lomu $n_D^{20} = 1,4670$.

Analýza:

vypočteno: C 31,2 %, H 3,3 %, N 9,1 %, Cl 46,0 %;

nalezeno: C 31,4 %, H 3,5 %, N 9,3 %, Cl 45,9 %.

Příklad 2

Do směsi 180 dílů hmotnostních suchého dichlormethanu a 29 dílů hmotnostních n-okte-1-ylisokyanátu se za míchání a chlazení uvede při teplotě 0 až $+15^\circ\text{C}$ 13,5 dílu hmotnostního plynného chloru. Reakční směs

se ještě 1 hodinu míchá při teplotě místnosti, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Získá se 42 dílů hmotnostních surového produktu tvořeného z 80 % α,β -dichlor-n-oktylisokyanátem. K vyčištění se část tohoto produktu frakčně destiluje za sníženého tlaku.

Produkt vře při 75 až 77 °C/27 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,4652$.

Analýza:

vypočteno: C 48,2 %, H 6,8 %, N 6,3 %, Cl 31,6 %;

nalezeno: C 48,3 %, H 6,6 %, N 6,6 %, Cl 31,3 %.

Příklad 3

Analogickým způsobem jako v příkladu 2 se ze 150 dílů hmotnostních vinylisokyanátu a 372 dílů hmotnostních bromu získá při teplotě 0 až +5 °C 420 dílů hmotnostních surového α,β -dibromethylisokyanátu o čistotě 96 %.

Produkt vře při 78 až 79 °C/2 400 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,5515$.

Analýza:

vypočteno: C 15,7 %, H 1,3 %, N 6,1 %, Br 69,8 %;

nalezeno: C 15,5 %, H 1,4 %, N 6,1 %, Br 71,0 %.

Příklad 4

Analogickým postupem jako v příkladu 1 se ze 143 dílů hmotnostních vinylisokyanátu a 145 dílů hmotnostních získá při teplotě -5 až -20 °C 272 dílů hmotnostních surového produktu obsahujícího 85 % α,β -dichlorethylisokyanátu.

Produkt vře při 50 °C/3 200 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,4733$.

Analýza:

vypočteno: C 25,7 %, H 2,1 %, N 10,0 %, Cl 50,7 %;

nalezeno: C 26,0 %, H 1,8 %, N 9,7 %, Cl 50,2 %.

Příklad 5

Analogickým postupem jako v příkladu 1 se ze 300 dílů hmotnostních chloru a 410 dílů hmotnostních n-buten-1-ylisokyanátu získá při teplotě 0 až +5 °C 700 dílů hmotnostních surového produktu sestávajícího z 80 % z α,β -dichlor-n-butyliisokyanátu.

Produkt vře při 75 °C/3 300 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,4673$.

Analýza:

vypočteno: C 35,7 %, H 4,2 %, O 9,5 %, N 8,3 %, Cl 42,2 %;

nalezeno: C 35,4 %, H 4,2 %, O 9,6 %, N 8,5 %, Cl 43,0 %.

Příklad 6

Analogickým postupem jako v příkladu 2 se z 56,5 dílu hmotnostního 2-methyl-1-butenylisokyanátu a 36 dílů hmotnostních chloru získá při teplotě 0 až +5 °C 89 dílů hmotnostních 96% α,β -chlor- β -methyl-n-butyliisokyanátu.

Produkt vře při 84 °C/2 700 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,4697$.

Analýza:

vypočteno: N 7,7 %, O 8,8 %, Cl 38,9 %;

nalezeno: N 8,0 %, O 8,8 %, Cl 39,4 %.

Příklad 7

Analogickým postupem jako v příkladu 1 se z 51 dílů hmotnostních chloru a 99,5 dílu hmotnostního cyklohexyldenmethylisokyanátu získá při teplotě 0 až +5 °C 158 dílů hmotnostních surového α -chlor- α -(1-chlor-cyklohexyl)methylisokyanátu o čistotě 82 procent.

Produkt vře při 78 °C/400 Pa a má index lomu $n_D^{20} = 1,5037$.

Analýza:

vypočteno: C 46,2 %, H 5,3 %, N 6,7 %, Cl 34,1 %;

nalezeno: C 46,1 %, H 5,2 %, N 7,0 %, Cl 34,7 %.

Příklad 8

Do směsi 150 dílů hmotnostních suchého dichlormethanu a 26 dílů hmotnostních (0,17 mol) 2-fenyl-1-propenylisokyanátu se za míchání a chlazení uvede při teplotě od -10 do 0 °C 12,1 dílu hmotnostního (0,17 mol) chloru, reakční směs se ještě 3 hodiny míchá při teplotě 0 °C, načež se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku. Získá se 38,6 dílu hmotnostního 1,2-dichlor-2-fenylpropylisokyanátu, který se nedá destilovat bez rozkladu.

Produkt má index lomu $n_D^{23} = 1,5684$.

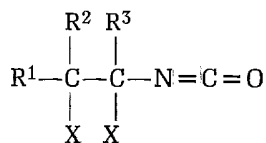
Analýza:

vypočteno: C 52,20 %, H 3,94 %, N 6,09 %, Cl 30,82 %;

nalezeno: C 52,5 %, H 4,1 %, N 5,95 %, Cl 30,1 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

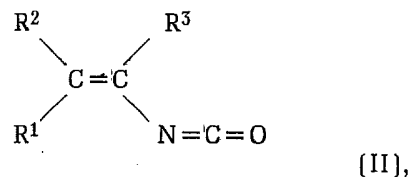
Způsob výroby α,β -dihalogenalkylisokyanátů obecného vzorce I



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 , které jsou stejné nebo rozdílné, znamenají vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo arylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 společně s uhlíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří cyklohexylový zbytek, a

X představuje atom chloru nebo bromu, vyznačující se tím, že se α,β -nenasycené alkylisokyanáty obecného vzorce II



ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 mají shora uvedený význam, nechají reagovat s halogeny obecného vzorce



ve kterém

X má shora uvedený význam, v přítomnosti organického rozpouštědla inertního za reakčních podmínek, při teplotě v rozmezí od -35 do $+90^\circ\text{C}$.