

Dr. W/F. 1401

Krefeld-Uerdingen, den 31.1.1955

3414

30/4.17

14

Verfahren zur Herstellung von Estern der Chlorameisensäure.

Es wurde gefunden, dass man carbamidsäurehaltige Ester der Chlorameisensäure in technisch einfacher Weise durch Umsetzung von oxygruppenhaltigen Carbamidsäureestern mit Phosgen erhalten kann.

Als Carbamidsäureester der genannten Art können z.B. Verwendung finden: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Cyclohexyl-, Benzyl- und Phenylester der β -Oxyäthylcarbamidsäure, der β - und γ -Oxypropylcarbamidsäure, der β -, γ - und δ -Oxybutylcarbamidsäure, der N, N-Di-(oxyäthyl)-carbamidsäure, der 2-, 3- und 4-Oxyphenylcarbamidsäure; die Äthylen-, Propylen-, Butylen-, Pentamethylen- und Hexamethylenglykol-bis-ester der Oxyäthyl-, Oxypropyl- und N, N-Di-(oxyäthyl)-carbamidsäure, in denen die Kohlenwasserstoffketten der Alkylen- und Alkylreste noch durch Heteroatome wie z.B. O, N, und S oder Heteroatome führende Gruppen wie SO oder SO₂ unterbrochen sein können. Ferner eignen sich als oxygruppenhaltige Carbamidsäureester für das vorliegende Verfahren z.B. noch die Monocarbamidsäureester von Glykolen, wie z.B. die ω -Oxyäthyl-, Propyl- und Butylester der N-Methyl-N-Äthyl-, N-Propyl- und N-Butylcarbamidsäure und der N, N'-Äthylen-, -Propylen-, -Butylen- und -Hexamethylen-bis-carbamidsäuren.

Die Umsetzung der genannten Carbamidsäureester mit Phosgen wird zweckmäßig bei Temperaturen unterhalb 50° durchgeführt, wobei die Anwendung eines inerten Lösungsmittels von Vorteil ist. Als Lösungsmittel der genannten Art kommen z.B. in Frage Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Cyclohexanon, Essigester, Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol, o-Dichlorbenzol, Toluol und Xylol.

Die carbamidsäuregruppenhaltigen Chlorameisensäureester fallen in hoher Reinheit und Ausbeute an. Eine Bildung von Nebenprodukten durch Cyclisierung oder durch Kondensation zu hochmolekularen Produkten findet bemerkenswerter Weise nicht statt.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen carbamidsäuregruppenhaltigen Chlorameisensäureester können z.B. als Zwischenprodukte zur Herstellung von Weichmachern, Lackrohstoffen und Kunststoffen Verwendung finden.

Beispiel 1. In eine Lösung von 120 Gewichtsteilen Phosgen in 300 Gewichtsteilen Methylenchlorid wird bei 5-10° eine Mischung von 160 Gewichtsteilen

ω -Oxyäthyl-carbamidsäurebutylester und 300 Gewichtsteilen Methylenchlorid unter kräftigem Rühren eingetragen. Hierauf wird das Gemisch unter Durchleiten eines gelinden Phosgenstromes eine Stunde auf 50° erwärmt. Anschliessend bläst man aus dem Reaktionsgemisch mit trockener Luft bei der gleichen Temperatur noch unverändertes Phosgen zusammen mit dem gebildeten Salzsäuregas aus. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids unter vermindertem Druck erhält man den Chlorameisensäureester des Oxyäthyl-carbamidsäurebutylesters in Form eines schwach gelblichen viskosen Öles. Die Ausbeute beträgt 220 Gewichtsteile.

Beispiel 2. 260 Gewichtsteile Phosgen werden in 600 Gewichtsteilen Dioxan gelöst. Dann tropft man bei -5° eine Aufschlemmung von 330 Gewichtsteilen Bis-(ω -oxybutyl-carbamidsäure)-1,4-butylenglykolester in 1200 Gewichtsteilen Dioxan zu. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterem Einleiten von 130 Gewichtsteilen Phosgen auf 50° erwärmt. Dann wird mit trockener Luft durchgeblasen und das Dioxan unter vermindertem Druck abdestilliert. Es hinterbleibt der Bis-chlorkohlensäureester des genannten Bis-carbamidsäureesters als wachsartige Masse. Die Ausbeute beträgt 440 Gewichtsteile, d.i. 99 % d.Th.

Beispiel 3. In eine Lösung von 240 Gewichtsteilen Phosgen in 500 Gewichtsteilen Chloroform wird bei -5° eine Suspension von 416 Gewichtsteilen Bis-(ω -oxybutyl-oxypropyl-carbamidsäure)-1,4-butylenglykolester in 1350 Gewichtsteilen Chloroform eingetropft. Dann wird das Reaktionsgemisch unter Einleiten von weiteren 100 Gewichtsteilen Phosgen langsam auf 50° erwärmt, bei dieser Temperatur mit trockener Luft zur Entfernung von Phosgen und Salzsäuregas ausgeblasen und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Bis-chlorkohlensäureester des genannten Bis-oxy-carbamidsäureesters hinterbleibt als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 533 Gewichtsteilen, d.i. 99 % d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Estern der Chlorameisensäure, dadurch gekennzeichnet, dass man oxygruppenhaltige Carbamidsäureester mit Phosgen umsetzt.