

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Art. Z. 7.75 208 IVc/120
Fluger. 3.6.43

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1347 B.A.G. Target Krefeld-Uerdingen, den 1. Juni 1943

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von unsymmetrisch disubstituierten
Harnstoffen.

Zweiter Zusatz zu DRP I. 72 291 IVc/12 o

Nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung I. 72 291 IVc/12 o) werden unsymmetrisch disubstituierte Harnstoffe durch Erhitzen von Harnstoff mit sekundären aliphatischen Aminen hergestellt. Dabei wird unter Abspaltung von Ammoniak eine Aminogruppe des Harnstoffes durch eine Dialkylaminogruppe ersetzt.

Es wurde nun gefunden, dass man durch Erhitzen von Harnstoff mit sekundären heterocyclischen Aminen in glatter Weise unsymmetrisch disubstituierte Harnstoffe erhält. Dabei wird unter Ammoniakabspaltung eine Aminogruppe des Harnstoffes durch den Rest des heterocyclischen Amins in der Weise ersetzt, dass der Ringstickstoff des heterocyclischen Amins an die Stelle des Stickstoffes der ausgetauschten Aminogruppe des Harnstoffes tritt.

Unter den zur Umsetzung mit Harnstoff nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten heterocyclischen sekundären Aminen seien z.B. genannt: Piperidin, Pipecoline, Hexahydrolutidine, Pyrrolin, Pyrrolidin und 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin.

Die Umsetzung des Harnstoffes mit den sekundären heterocyclischen Aminen erfolgt beim blossen Erhitzen der Komponenten. Bei der Umsetzung von Aminen mit niedrigem Siedepunkt ist gegebenenfalls ein Druckgefäss anzuwenden.

Beispiel 1. Ein Gemisch von 300 Gewichtsteilen Harnstoff und 360 Gewichtsteilen Pyrrolidin wird in einem Druckgefäss unter Rühren auf 130° erhitzt. Dabei steigt der Druck auf etwa 30 Atmosphären. Das sich bildende Ammoniak wird im Laufe etwa einer Stunde abgelassen. Der rohe Harnstoff wird aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält 460 Gewichtsteile (=80% d.Th.) Pyrrolidylharnstoff in weissen kleinen Kristallen, die bei 227° schmelzen.

Beispiel 2. Ein Gemisch von 90 Gewichtsteilen Harnstoff und 85 Gewichtsteilen Piperidin wird unter Rühren auf 120° erhitzt. Die Umsetzung vollzieht sich unter Ammoniakabspaltung. Man erhält 110 Ge-

wichtsteile Piperidylharnstoff (=83% d.Th.), der aus Toluol in weissen Blättern kristallisiert, die bei 103° schmelzen.

Beispiel 3. Ein Gemisch von 60 Gewichtsteilen Harnstoff und 130 Gewichtsteilen 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin wird unter Rühren auf 130° erhitzt. Nach dem Entweichen des Ammoniaks wird die Schmelze in Xylol aufgenommen. Der 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolyharnstoff kristallisiert aus Xylol in weissen Nadeln, die bei 166° schmelzen. Ausbeute 141 Gewichtsteile (=80% d.Th.).

Patentanspruch. Abänderung des Verfahrens des Patentes (Patentanmeldung I. 72 291 IVc/12 o) zur Herstellung von unsymmetrisch disubstituierten Harnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man Harnstoff mit sekundären heterocyclischen Aminen erhitzt.