

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Pat. Z. F. 7025 IV/125 Frankfurt a. Main

Erz. 13. 5. 43

Dr. W/F. 1343

BAG

Target

Krefeld-Uerdingen, den 11. Mai 1943

3414

30/4.17

Verfahren zur Herstellung von N-Arylurethanen.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Arylurethanen.

Es ist bekannt, dass tertiäre aliphatische Amine mit Chlorameisensäureestern zu quartären Ammoniumsalzen zusammentreten, die beim Erhitzen in ~~Urethan~~ und Alkylchlorid zerfallen. Tertiäre aromatische Amine vermögen hingegen derartige quartäre Ammoniums ~~salze~~ nicht zu bilden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass solche tertiäre aromatische Amine, die mindestens eine Alkylgruppe am Stickstoff führen, beim Erhitzen mit Chlorameisensäureestern trotz des Ausbleibens der Ammoniumsalzbildung glatt in Urethane unter Abspaltung von Alkylchlorid übergehen.

Unter den tertiären aromatischen Aminen, die als Ausgangsstoff für die Herstellung von Urethanen nach dem vorliegenden Verfahren Verwendung finden können, seien z.B. genannt: Dimethyl-, Diäthyl-, Diisobutyl- und Methyläthylanilin, Dimethyl- α -naphthyl-, Methyl-di-(phenyl)-, N-Butyl-di-(phenyl)- und i-Hexyl-di-(phenyl)-amin usw.

Ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß es danach möglich ist, die bei der Alkylierung primärer aromatischer Amine zur Gewinnung von sekundären Aminen für die Urethanherstellung neben den sekundären Aminen anfallenden tertiären Amine ebenfalls der Umsetzung mit Chlorameisensäureester zugänglich zu machen, sodass das rohe Alkylierungsgemisch ohne weiteres für die Urethanherstellung Verwendung finden kann.

Als Chlorameisensäureester sind sowohl die der aliphatischen als auch die der aromatischen oder fettaromatischen Reihe für das vorliegende Verfahren geeignet, so z.B. Chlorameisensäureäthyl-, -propyl-, -i-butyl-, -i-hexyl-, -phenyl-, - α -naphthyl- und -benzylester, Dichlorameisensäureester des Äthylenglykols, 1,2-Propylenglykols, 1,3-Propylenglykols, 1,4-Butylenglykols, 1,6-Hexandiol und 2-Methyl-1,6-hexandiol.

Die neben den Urethanen anfallenden Alkylchloride besitzen einen bemerkenswert hohen Reinheitsgrad, sodass das vorliegende Verfahren auch dazu dienen kann, reine Alkylchloride in technisch einfacher Weise herzustellen.

Beispiel 1. 313 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester werden mit 242 Gewichtsteilen Dimethylanilin unter Rückfluss 5 Stunden auf $160-180^{\circ}$ erhitzt. In einer dem Rückflusskühler angeschlossenen Tiefkühlvorlage werden dabei 80 Gewichtsteile des bei dieser Reaktion abgespaltenen Chlormethyls aufgefangen. Nach dem Auswaschen der basischen Bestandteile des Reaktionsproduktes mit verdünnten Säuren wird der N-Phenyl-N-methyl-carbaminsäurephenylester durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen. Der Ester geht bei 7 mm Quecksilberdruck von $176-181^{\circ}$ als ein farbloses Öl über, das beim Erkalten zu einer weissen, festen Masse, die von $48-54^{\circ}$ schmilzt, erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Ligroin kann das Rohprodukt weiter gereinigt werden. Der Schmelzpunkt steigt hierbei auf 59° . Die Ausbeute beträgt 367 Gewichtsteile.

Beispiel 2. 313 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester und 298 Gewichtsteile Diäthylanilin werden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben zur Umsetzung gebracht. In der Tiefkühlvorlage werden dabei 98 Gewichtsteile Äthylchlorid gewonnen. Der N-Phenyl-N-äthyl-carbaminsäurephenylester kann in der üblichen Weise isoliert werden. Er geht bei 6 mm Quecksilberdruck von $175-179^{\circ}$ als ein hellgelbes Öl über, das zu einer weissen, halbfesten Masse, die von $30-34^{\circ}$ schmilzt, erstarrt. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther steigt der Schmelzpunkt auf $55-56^{\circ}$. Die Ausbeute beträgt 361 Gewichtsteile.

Analyse:

Gefunden: C=74,90% H=6,49% N=5,81%

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$: C=74,70% H=6,26% N=5,81%

Beispiel 3. 366 Gewichtsteile Di-(phenyl)-methyamin und 313 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester werden 9 Stunden, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf 200° erhitzt. Der Tiefkühlvorlage können nach dieser Zeit 68 Gewichtsteile Chlormethyl entnommen werden. Durch Destillation unter vermindertem Druck und anschliessende Kristallisation aus Alkohol erhält man 189 Gewichtsteile N,N-Di-(phenyl)-carbaminsäurephenylester vom Schmelzpunkt 105° .

Beispiel 4. 81 Gewichtsteile Dimethylanilin und 120 Gewichtsteile Chlorameisensäureisohexylester werden 8 Stunden unter Rückfluss auf 160° erhitzt. Bei der in der üblichen Weise vorgenommenen Aufarbeitung erhält man den N-Phenyl-N-methyl-carbaminsäure-isohexylester als ein hellgelbes Öl vom $Kp_{10\text{ mm}}$ $152-160^{\circ}$, das keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Die Ausbeute beträgt 53 Gewichtsteile.

Analyse:

Gefunden:	C=72,02%	H=9,16%	N=6,17%
Berechnet für			
$C_{14}H_{21}O_2N$:	C=71,6%	H=9,03%	N=5,96%

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von N-Arylurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlorameisensäureester mit solchen tertiären aromatischen Aminen, die mindestens eine Alkylgruppe am tertiären Stickstoffatom führen, umsetzt.