



H U 0 0 0 2 1 3 9 4 2 B

(19) Országkód:

**HU****MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG****MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL****SZABADALMI  
LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**213 942 B**(51) Int. Cl.<sup>6</sup>**C 07 C 263/06**

(21) A bejelentés ügyszám: P 93 02337

(22) A bejelentés napja: 1993. 08. 12.

(30) Elsőbbségi adatok:

1630/92 1992. 08. 13. AT

(40) A közzététel napja: 1994. 02. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1997. 11. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Falk, Heinz, Linz (AT)  
dr. Hackl, Kurt Alfred, Linz (AT)  
dr. Müllner, Martin, Linz (AT)  
Schulz, Erik, Ansfelden (AT)  
dr. Stern, Gerhard, Sonnberg (AT)

(73) Szabadalmas:

Chemie Linz GmbH., Linz (AT)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi  
Iroda, Budapest(54) **Eljárás izociánsav előállítására N,N-diszubsztituált karbamidok bontásával**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás izociánsav előállítására, mely abban áll, hogy N,N-diszubsztituált karbamidokat 90–400 °C hőmérsékleten nehezen illó szekunder aminná, és izociánsavvá bontanak el, amelyet fejen át leszívhatnak.

**HU 213 942 B**

A találmány tárgya eljárás izociánsav előállítására N,N-diszubsztituált karbamidok bontásával.

Az izociánsav, nagy reakcióképessége miatt értékes 1 szénatomos építőköve számos vegyület szintézisének.

Előállítása történhet az A-0 124 704 számú európai szabadalmi leírás szerint megolvasztott karbamid örvényágyban végzett hevítésével, amikor is egy izociánsav-ammónia elegyet kapunk. Az izociánsav e reakcióelegyből történő izolálása már nehézséget jelent, mert az ammónia-izociánsav keverék lehülése során ammónium-izociánát képződik, ami könnyen ismét karbamiddá izomerizál.

A Chemical Abstracts, 81. köt. (1974) 172444m és 82. köt. (1975) 173135u referátumaiból ismert a karbamid ammónialeválás közbeni bomlása, amelynél azonban egy szilárd anyag; nevezetesen cianursav képződik, amelyet 330–600 °C hőfokon izociánsavvá kell elbontani. A bomlás csak lassan és tökéletlenül történik. Az A-0416 236 számú európai szabadalmi leírás azonban az ammónia izociánsav-ammónia elegyekből történő elválasztására javított eljárást ír le, mely abban áll, hogy az elegyhez tercier amint vagy étereket adnak.

A jelen találmánynak feladata azonban olyan új, könnyen kivitelezhető eljárás szolgáltatása volt izociánsav előállítására, melynek során nagy kitermeléssel és tisztaságban anélkül, állítható elő az izociánsav, hogy utólagos elválasztási lépésre volna szükség.

A találmány tárgya ennek megfelelően eljárás izociánsav előállítására, mely abban áll, hogy az N,N-diszubsztituált karbamidokat magasabb hőmérsékleten egy nehezen illó szekunder aminná, és a fejen át lehajtható izociánsavvá bontunk el.

A találmány szerinti izociánsav előállítására szolgáló eljárás kiindulási anyagaként elvileg minden olyan N,N-diszubsztituált karbamid alkalmas, amely termikus terhelésnél izociánsavvá és nehezen illó szekunder aminná bomlik.

Előnyösek az olyan (I) általános képletű N,N-diszubsztituált karbamidok, melyek képletben az R<sub>1</sub> és R<sub>2</sub> szubsztituensek jelentése azonos vagy különböző, és egyenes láncú, elágazó láncú vagy ciklikus, nem szubsztituált vagy 1–6 szénatomos alkoxicsoporttal vagy fenilcsoporttal helyettesített 1–24 szénatomos alkilcsoport vagy egy nem szubsztituált vagy 1–6 szénatomos alkilcsoporttal, 1–6 szénatomos alkoxicsoporttal vagy hidroxicsoporttal, halogénatommal, mint klór- vagy brómatommal vagy nitro- vagy amincsoporttal szubsztituált fenilcsoport.

Alkilcsoportok például a metil-, etil-, propil-, izopropil-, butil-, szek-butil-, terc-butil-, hexil-, oktil-, decil-, dodecil-, hexadecil-, oktadecil-, ciklohexil- vagy cikloheptilcsoport. 1–6 szénatomos alkoxicsoportok például a metoxi-, etoxi-, propoxi-, butoxi-, hexil-oxi-csoport. Szubsztituált fenilcsoportok például a tozil-, amino-fenil-, klór-fenil-csoport.

Különösen előnyös kiindulási anyagok például az N,N-dibutil-karbamid, N,N-dihexil-karbamid, N,N-dioktil-karbamid, N,N-didodecil-karbamid-, N,N-di(hexadecil-karbamid), N,N-di(oktadecil-karbamid), N,N-diciklohexil-karbamid és az N,N-dibenzil-karba-

mid. A szubsztituált karbamidok például a karbamid N-alkilezése útján állíthatók elő, mint ezt a 0471 983 számú európai szabadalmi leírás ismerteti.

A szubsztituált karbamidok hígítószer felhasználása 5 nélkül folyékony vagy olvadákalakban használhatók fel.

Az elbontás azonban a reakciókörülmények között iners hígítószerben is történhet. Ilyen hígítószerként alifás vagy aromás szénhidrogének, mint például dodekán, hexadekán, oktadekán, toluol vagy xilolok vagy éterek, 10 mint például dietilén-glikol-dibutil-éter vagy paraffinok vagy ezek keverékei jönnek számításba. Előnyösen hexadekánt vagy dietilén-glikol-dibutil-étert használunk.

Hígítószerként azonban a karbamid bomlásánál képződő amin is felhasználható. 15

Lehetséges továbbá az is, hogy a reakcióelegyhez még egy izociánsav oldószert adunk, ami késlelteti az izociánsav polimerizációját vagy komplexképzés útján stabilizálja az izociánsavat, majd a reakció befejezése 20 után egy hideg csapdában az izociánsavval együtt kondenzál, amikor is egy átlátszó, jól kezelhető, tiszta izociánsav oldatot kapunk. Az izociánsav oldószereként például alifás vagy aromás, adott esetben helogénezett szénhidrogének, mint például klororm, metilén- 25 -diklorid, toluol vagy xilolok, és éterek, mint például tetrahydrofurán, dioxán, diizopropil-éter, dietil-éter, terc-butil-metil-éter, dietoxi-etán, dimetoxi-etán, dietilén--glikol-dialkil-éter vagy trietilén-glikol-alkil-éterek használhatók, azzal a megszorítással, hogy az oldószert forráspontja nem lehet magasabb, mint az alkalmazott reakcióhőmérséklet. Előnyösen azonban toluolt vagy étert, mint dietilén-glikol-dibutil-étert, dietilén-étert, dietoxi-etánt vagy dimetoxi-etánt használunk. 30 Annyi oldószert adunk a reakcióelegyhez, hogy a hideg csapdában legfeljebb 10%-os izociánsav oldat képződjön.

A reakcióhőmérséklet a felhasznált karbamidtól függően körülbelül 90 °C és 400 °C között, előnyösen 40 körülbelül 150 °C és 300 °C között, különösen előnyösen körülbelül 180 °C és 260 °C között van.

A képződött izociánsav izolálása többféle módon történhet. Így például elegendő, ha az izociánsavat vagy az izociánsav-oldószert elegyet ledesztilláljuk és egy folyékony nitrogénnel hűtött hideg csapdában kondenzáljuk 45 vagy egy, az előbbieken említett, alkalmas oldószertben – melynek forráspontja azonban a reakcióhőmérsékletnél magasabb lehet – abszorbeáltatjuk.

A szekunder amin és az izociánsav szétválasztásának javítására frakcionáló kolonna is használható. Ezáltal az esetlegesen kihordott amint a kondenzálódó hígítószerrel 50 ismét a reakcióelegybe mossuk vissza vagy az izociánsavat egy iners gázárammal, például nitrogén- vagy széndioxid-árammal a reakcióelegyből eltávolítjuk.

A fentiekben említett izociánsav-izolálási módokat 55 egymagukban vagy kombinált módon is alkalmazhatjuk.

A fentiekben leírt eljárási változatok mind szakaszosan, mind folyamatosan, például egy filmbepárló berendezésben vagy töltött kolonnával kivitelezhetők.

Ily módon az izociánsavat nagy kitermeléssel és nagy 60 tisztaságban nyerjük. Az így nyert izociánsav azután tiszta

alakban vagy oldat formájában  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérsékleten néhány héten át tárolható vagy oldószerben végzett abszorbeálatsnál a megfelelő reakciópartner hozzáadása után azonnal tovább dolgozható fel.

A bomlásnál második terméként képződő szekunder amin például csökkentett nyomáson végzett desztillációval tisztítható, és kiindulási vegyületként különféle reakciókra használható fel vagy az iszap, amely a szekunder amin és kismennyiségű le nem reagált szubsztituált karbamid mellett adott esetben hígítószer is tartalmaz, közvetlenül, további feldolgozás nélkül, ismét új szubsztituált karbamidok előállítására használható fel, például a 410 168 számú európai szabadalmi leírás szerint.

### 1. példa

*Szakaszos eljárás izociánsav előállítására*

Iners gáz és az izociánsav oldószer mennyiségének

Az 1. példával analóg módon viteleztük ki a következő példákat:

### I. Táblázat

karbamid	hígítószer	oldat-koncentráció (tömeg%)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{N}_2$ -áram-sebesség	izociánsav oldószer	kitermelés %
2. dibenzil-karbamid	hexadekán	5	250	7 l/óra	dietil-éter 40 ml/óra	57
3. dibenzil-karbamid	hexadekán	10	200	17 l/óra	dietil-éter 80 ml/óra	50
4. dibenzil-karbamid	hexadekán	5	200	17 l/óra	dietil-éter 40 ml/óra	69
5. dibenzil-karbamid	hexadekán	5	200	34 l/óra	–	69
6. dibenzil-karbamid	hexadekán	5	200	17 l/óra	dietoxi-etán 80 ml/óra	80
7. dibenzil-karbamid	hexadekán	5	200	17 l/óra	dietil-éter 40 ml/óra	65

### 8. példa

*Folyamatos üzemi előállítás filmbepárlóban*

5 tömeg%-os hexadekános dioktil-karbamid oldatot adagoltunk egy  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőfokon tartott bepárló készülékbe 1 órán át. A filmbepárló berendezésben az iners gáz áramlási sebessége 17 liter nitrogén/óra volt. A képződött izociánsavat egy  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletű vízzel hűtött, 50 ml toluolt tartalmazó szedőben abszorbeáltattuk.

A kitermelés meghatározása céljából a toluolos oldatot nátrium-hidroxiddal extraháltuk, és izociánsav tartalmát sósavval végzett visszatitrálással határoztuk meg. Kitermelés: 50%.

### 9. példa

*Folyamatos üzemi előállítás töltött kolonnában*

Raschig-gyűrűkkel töltött, leszálló hűtővel felszerelt kolonnát  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra fűtöttünk fel, és annak tetején 5 tömeg%-os hexadekános dioktil-karbamid oldatot tápláltunk be 10 m/óra sebességgel. Az elegybe 17 l/óra sebességű nitrogéngázt vezettünk be. A sztrippelő gázt és a képződött izociánsavat a hűtőben szobahőmérsék-

bevezetésére szolgáló eszközzel, hőmérővel, 20 cm hosszú, fűthető Vigreux kolonnával és leszálló hűtővel ellátott lombikból álló berendezésbe 2t%-os (1 g/49 g hígítószer) hexadekános dibenzil-karbamid oldatot töltöttünk, és annak tartalmát (17 l/óra sebességű) nitrogénáram bevezetése közben  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítettük fel. Az elegybe ezenkívül (80 ml/óra) dietil-étert adagoltunk.

A képződött izociánsavat és dietil-étert jeges vízzel hűtött, dietil-éterrel töltött gázmosó palackban abszorbeáltattuk.

A kitermelés meghatározása céljából a szerves fázist a gázmosó palackból vízzel extraháltuk, és annak izociánsav-tartalmát ezüst-nitráttal potenciometrikusan titráltuk vagy a szerves fázist vizes nátrium-hidroxiddal extraháltuk, és a nátrium-hidroxid fölös mennyiségét visszatitráltuk.

letre hűtöttük le és egy dietil-éterrel töltött és jeges vízzel hűtött gázmosó palackban abszorbeáltattuk.

A kitermelés meghatározása a 8. példában leírt módon történt. Kitermelés: 86%.

### 10. példa

A 9. példában leírtakkal analóg módon jártunk el. 5 tömeg%-os dietilénlikol-dibutil-éteres dioktil-karbamid oldatot használtunk 10 ml/óra betáplálási sebességgel, 5 l/óra nitrogéngáz áramlási sebesség és  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  reakcióhőmérséklet mellett. Kitermelés: 48%.

### 11. példa

A 9. példában leírtakkal analóg módon jártunk el. 5 tömeg%-os dietilénlikol-dibutil-éteres dibenzil-karbamid oldatot használtunk 20 ml/óra betáplálási sebességgel, izociánsav-oldószerként 80 ml/óra mennyiségű dietil-étert. 17 l/óra nitrogéngáz áramlási sebesség és  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  reakcióhőmérséklet mellett. Kitermelés: 75%.

### 12. példa

A 9. példában leírtakkal analóg módon jártunk el.

5 tömeg%-os dietilén-glikol-dibutil-éteres dioktil-karbamid oldatot használtunk 10 ml/óra betáplálási sebességgel, 17 l/óra nitrogéngáz, 80 ml/óra dietilén-glikol-dibutil-éter, mint izociánsav oldószer betáplálási sebesség mellett, 240 °C reakcióhőmérsékleten. Kitermelés: 80%.

### 13. példa

A 9. példában leírtakkal analóg módon jártunk el. 10 tömeg%-os dietilén -glikol-dibutil-éteres dioktil-karbamid oldatot használtunk 20 ml/óra betáplálási sebességgel, 80 m/óra dietilén-glikol-dibutil-éter, mint izociánsav oldószer betáplálási sebesség mellett, 17 l/óra nitrogéngáz áramlási sebesség mellett, 240 °C reakcióhőmérsékleten. Kitermelés: 68%.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

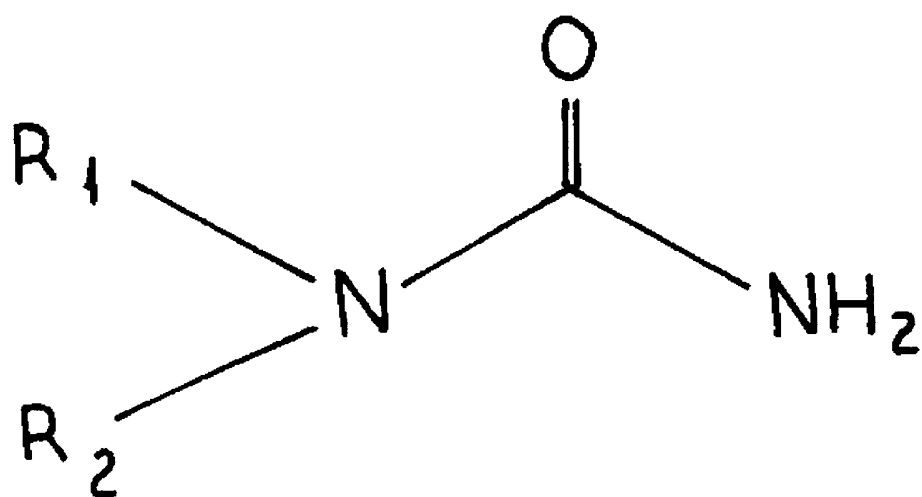
1. Eljárás izociánsav előállítására, *azzal jellemezve*, hogy N,N-diszubsztituált karbamidokat 90 és 400 °C közötti hőmérsékleten valamely nehezen illó, szekunder aminná és izociánsavvá bontunk le, amelyet fejen át leszívátunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű N,N-diszubsztituált karbamidokat használunk, mely képletben R<sub>1</sub> és R<sub>2</sub> jelentése azonos vagy különböző, és egyenesláncú, elágazó láncú vagy ciklikus, nem szubsztituált vagy 1–6 szénatomszámú alkoxicsoporttal vagy fenilcsoporttal szubsztituált 1–24 szénatomos alkilcsoport vagy nem szubsztituált vagy 1–6 szénatomos alkil-, 1–6 szénatomos alkoxi-, hidroxil-csoporttal, halogénatommal, nitro- vagy aminocsoporttal helyettesített fenilcsoport.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű N,N-diszubsztituált karbamidokat használunk, melyek képletében az R<sub>1</sub> és R<sub>2</sub> szubsztituensek jelentése egyenes szénláncú, elágazó szénláncú vagy ciklikus 4–20 szénatomos alkilcsoport vagy benzilcsoport.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a karbamid elbontását hígítószerrel véghezvük, vagy egy, a reakciókörülmények között iners hígítószerben, adott esetben a hígítószer izociánsav oldószerrel képezett kombinációjában és/vagy valamely iners gázáramban hajtjuk végre.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy azt 150 °C és 300 °C közötti, különösen előnyösen 180 °C és 260 °C közötti hőmérsékleten végezzük.



( 1 )