



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 945** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 01 C 3/00, C 07 C211/62**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4830771/04, 27.07.1990

(30) Приоритет: 28.07.1989 АТ А 1828/89; А 1829/89

(46) Дата публикации: 15.07.1994

(56) Ссылки: Патент Японии N 74-45078, кл. C 01C 3/00, 1974.

(71) Заявитель:

Хеми Линц ГмбХ (АТ)

(72) Изобретатель: Мартин Мюллер[АТ],

Герхард Штерн[АТ], Эрих Шульц[АТ]

(73) Патентообладатель:

Хеми Линц ГмбХ (АТ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ В СТАБИЛЬНОЙ ФОРМЕ, ГОТОВОЙ К УПОТРЕБЛЕНИЮ

(57) Реферат:

Использование: в качестве полупродукта в органическом синтезе. Сущность: усовершенствованный способ получения изоциановой кислоты в стабильной форме, готовой к употреблению. Реагент 1: газообразная смесь из изоциановой кислоты и аммиака. Реагент 2: третичный циклический амин C₅-C₈ или амин формулы NR₁R₂R₃, где R₁, R₂ и R₃ - низший линейный или разветвленный низший алкил, фенил, фенил-низший алкил или циклический или

линейный эфир общей формулы R₁-O-/R₄-O/n-R₂, где n = 0 или 1, а R₁ и R₂ - линейный или разветвленный низший алкил или фенил или R₁ и R₂ - вместе означают C₂-C₄-алкилен, R₄ - низший алкил. Условия реакции: в реагент 1 при 250 - 600°C пропускают реагент 2 при молярном соотношении изоциановой кислоты и реагента 2, равном от 1 : 0,8 до 1 : 3, полученную газообразную реакционную массу вводят в инертный органический разбавитель и охлаждают до 70°C - комнатная.

RU 2 0 1 5 9 4 5 C 1

RU 2 0 1 5 9 4 5 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 945** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 01 C 3/00, C 07 C211/62**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4830771/04, 27.07.1990
(30) Priority: 28.07.1989 AT A 1828/89; A 1829/89
(46) Date of publication: 15.07.1994

(71) Applicant:
KHEMI LINTS GMBKH (AT)
(72) Inventor: MARTIN MJULLNER[AT],
GERKHARD SHTERN[AT], EHRIKH SHUL'TS[AT]
(73) Proprietor:
KHEMI LINTS GMBKH (AT)

(54) **PROCESS FOR PREPARING ISOCYANIC ACID IN STABLE FORM READY FOR USE**

(57) Abstract:

FIELD: as a semifinished product in organic synthesis. SUBSTANCE: Reagent 1: a gaseous mixture of isocyanic acid and ammonia. Reagent: C₅-C₈ tertiary cyclic amine or an amide of the formula: NR₁R₂R₃ wherein R₁, R₂ and R₃ are linear or branched lower alkyl, phenyl, phenyl lower alkyl or cyclic or linear ester of the general formula: R₁-O-/R₄-O/-R₂ wherein n is

0 or 1; R₁ and R₂ are linear or branched lower alkyl or phenyl, or R₁ and R₂ together are C₂-C₄-alkylene; R₄ is lower alkyl. Reaction conditions: reagent 2 is passed into reagent 1 at 250-600 C at an isocyanic acid to reagent 2 molar ratio of 1:0.0 to 1:3; the resulting gaseous reaction mixture is added to an inert organic diluent and cooled from -70 C to room temperature. EFFECT: improved process for preparing isocyanic acid in stable form ready for use.

RU 2 0 1 5 9 4 5 C 1

RU 2 0 1 5 9 4 5 C 1

Изобретение касается способов получения изоциановой кислоты в стабильной форме, готовой к употреблению.

Известен способ получения изоциановой кислоты из газообразной смеси изоциановой кислоты и аммиака, полученной термическим разложением карбамида (1). Согласно данному способу изоциановая кислота сохраняется в чистой форме, которая является нестабильной и не может храниться.

Целью изобретения является получение изоциановой кислоты в стабильной форме, готовой к употреблению.

Поставленная цель достигается способом, заключающимся в том, что в газообразную смесь, состоящую из изоциановой кислоты и аммиака при 250-600°C, пропускают третичный циклический амин - C₅-C₈ или амины общей формулы NR₁R₂R₃, где R₁, R₂, R₃ - низший линейный или разветвленный, низший алкил, фенил, фенил-низший алкил, или циклический или линейный эфир общей формулы: R₁-O-(R₄-O)_n-R₂, где n = 0 или 1, R₁ и R₂ линейный или разветвленный низший алкил или фенил или R₁ и R₂ вместе означают C₂-C₄ - алкилен, R₄ - низший алкил, при молярном соотношении изоциановой кислоты и амина или эфира равном 1: 0,8 до 1:3, полученную газообразную реакционную массу вводят в инертный органический разбавитель и охлаждают до -70°C - комнатная.

Предпочтительно в качестве инертного разбавителя используют амид карбоновой кислоты, галоидоалифатический углеводород, низший алифатический углеводород.

Предпочтительно также в качестве инертного разбавителя используют простой эфир, который образует аддукт с изоциановой кислотой.

Процесс, предпочтительно, проводят при 320-380°C.

Пример 1. 100 г карбамида вносят в течение 1 ч непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют в течение 1 ч в обогреваемой трубе при 320°C с 255 г триэтиламина, который вносят в газообразной форме. Всего было внесено 213 г карбамида (3,5 моля) и 544 г триэтиламина (5,4 моля). Реакционные газы быстро охлаждают быстро - до комнатной температуры в промывателе, промывают хлороформом, охлажденным до -10°C. Органическую фазу отфильтровывают, получают 66% теории аддукта из изоциановой кислоты и триэтиламина, растворенного в хлороформе.

IR: 2160 см⁻¹ (N=C=O), (резкая полоса спектра).

Содержание в растворе аддукта определяют с помощью кислого гидролиза и определения улетучивающегося СО с помощью бариевой воды.

Пример 2. 60 г карбамида вносят непрерывно в течение 1 ч в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют в обогреваемой трубе при 320°C с 285 г газообразного триэтиламина в течение 1 ч. Всего вносят 71 г карбамида (1,2 моля) и 388 г триэтиламина (3,3 моля). Реакционные газы быстро охлаждают до комнатной температуры в промывателе с толуолом. Получают 55% теории аддукта из изоциановой кислоты и

триэтиламина, суспендированного в толуоле. Выход определяют также, как описано в примере 1.

IR: 2160 см⁻¹ N=C=O, (резкая полоса спектра).

Пример 3. Так же, как описано в примере 1, но при использовании 100 г карбамида (1,7 моля), 200 г триэтиламина (1,98 моля) и N-метилпирролидона, охлажденного до -10°C, в качестве разбавителя получают 62% от теории аддукта из изоциановой кислоты и триэтиламина.

IR: 2160 см⁻¹ (N=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 4. Так же, как описано в примере 1, но при использовании 80 г карбамида (1,3 моля), 160 г триэтиламина (1,58 моля) и п-гексана, охлажденного до -20 °C, в качестве разбавителя получают 52% от теории аддукта из изоциановой кислоты и триэтиламина.

IR: 2160 см⁻¹ (N=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 5. Так же, как описано в примере 1, но используют 252,2 г карбамида (4,2 моля) и 796 г триизопентиламина (3,5 моля) и получают после фильтрации образовавшейся суспензии 50% от теории аддукта из изоциановой кислоты и триизопентиламина.

IR: 2160 см (=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 6. Так же, как описано в примере 2, но при использовании 305 г N,N-диметилциклогексиламина (2,4 моля) и хлороформа с температурой от -10°C в качестве разбавителя получено после фильтрации полученной суспензии 62% от теории аддукта из изоциановой кислоты и N,N-диметилциклогексиламина, растворенного в хлороформе.

IR: 2160 см⁻¹ (N=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 7. Так же, как описано в примере 1, но при использовании 71 г карбамида (1,2 моля) и 238 г N-метилпиперидина (2,4 моля) и хлороформа, охлажденного до -10°C, в качестве растворителя получают 51% от теории аддукта из изоциановой кислоты и N-метилпиперидина, растворенного в хлороформе.

IR: 2160 см⁻¹ (N=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 8. 90 г карбамида вносят в течение 1 ч непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют в обогреваемой трубе при 360°C с 372 г N,N-диметиланилина в течение часа, который в газообразной форме вносят с помощью потока азота. Внесено 135 г карбамида (2,3 моля) и 557 г N, N-диметиланилина (4,6 моля). Реакционные газы быстро охлаждают в промывателе, заполненном хлороформом и охлажденном до -15°C. Полученную суспензию отфильтровывают. При этом получают 58% от теории аддукта из изоциановой кислоты и N, N-диметиланилина, растворенного в хлороформе. Выход определяют также, как описано в примере 1.

IR: 2160 см (=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 9. 80 г карбамида вносят в течение 1 непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют в обогреваемой трубе при 340°C градусах

Цельсия с 217 г N-бензилдиметламина в течение 1 ч, который был внесен в газообразной форме с помощью азота.

Всего было внесено 96,1 г карбамида (1,6 моля) и 242 г N-бензилметиламина (2,0 моля).

Реакционные газы охлаждают в промывателе, заполненном хлороформом, который был охлажден до -15°C . Полученную суспензию отфильтровывают.

При этом получают 61% от теории аддукта из изоциановой кислоты и N-бензилдиметламина, растворенного в хлороформе. Выход определяют также, как описано в примере 1.

IR: 2160 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), резкая полоса спектра.

Пример 10. 80 г карбамида вносят в течение часа непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют в обогреваемой трубе при 360°C с 120 г газообразного диоксана в течение 1 ч. Всего было использовано 400 г карбамида (6,66 моля) и 600 г диоксана (6,81 моля).

Реакционные газы охлаждают в заполненном диоксаном промывателе при 10°C . Полученный растворенный аддукт фильтруют от выпавшего в осадок твердого вещества. При этом получают 1700 г раствора, который является 24%-ным раствором аддукта из изоциановой кислоты и диоксана, что соответствует выходу в 47% теории. Выход определен также, как описано в примере 1.

IR: 2160 см^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), резкая полоса спектра.

Пример 11. 80 г карбамида вносят в течение 1 ч непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, взаимодействуют при 350°C в обогреваемой трубе с 306 г газообразного диизопропилэфира в течение 1 ч. Всего используют 160 г карбамида (2,66 моля) и 612 г диизопропилэфира (5,99 моля). Реакционные газы охлаждают в диизопропиловом эфире, которым заполнен промыватель при 10°C . Полученный растворенный аддукт отфильтрован от выпавшего в осадок твердого вещества.

При этом получают 1700 г раствора, который является 15%-ным раствором аддукта из изоциановой кислоты и диизопропилэфира, что соответствует выходу в 70% теории. Выход определен также, как описано в примере 1.

IR: 2160 см^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), резкая полоса спектра.

Пример 12. 40 г карбамида вносят в течение 1 ч непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют при 370°C в обогреваемой трубе с 113 г газообразного дифенилэфира в течение 1 ч. Использовано 160 г карбамида (2,66 моля) и 452 г дифенилэфира (3,51 моля).

Реакционные газы охлаждают в промывателе, заполненным хлороформом, при 10°C . Полученная суспензия отфильтровывается от выпавшего в осадок твердого вещества.

При этом получают 2000 г раствора, который является 17%-ным раствором аддукта из изоциановой кислоты и дифенилэфира, что соответствует выходу в 60% теории. Выход определен также, как в примере 1.

IR: 2160 см^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), резкая полоса спектра.

Пример 13. 80 г карбамида вносят в течение часа непрерывно в деструктор. Газы, выделяющиеся при пиролизе, реагируют при 380°C в обогреваемой трубе с 350 г газообразного диэтоксизтана. Используют 120 г (2 моля) карбамида и 350 г (3 моля) диэтоксизтана. Реакционные газы охлаждают очень быстро в заполненном диэтоксизтаном промывателе при 10°C . Раствор аддукта изоциановая кислота - диэтоксизтан в диэтоксизтане перегоняют. При дистилляции между $70-110^{\circ}\text{C}$ при нормальном давлении получают 270 мл фракции, 74% ее являлись аддуктом из изоциановой кислоты и диэтоксизтана, что соответствует 62% теории. Определение выхода осуществляют также, как в примере 1.

IR: 2160 см^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), резкая полоса спектра.

Пример 14. В 100 мл раствора из 10 г изоцианата триэтиламмония (0,069 моля) в хлороформе, приготовленного как в примере 1, прикапывают при комнатной температуре 14,1 г додециламина (0,76 моля), растворенного в 20 мл хлороформа, при помешивании. После окончания добавки продолжают помешивать 24 ч при комнатной температуре и 1 ч нагревают при обратном потоке. Растворитель выпаривают, а осадок перекристаллизовывают из хлороформа. При этом получают 9,45 г додециокарбамида, что составляет 60% от теории.

C-H-N-анализ: теоретически: C 68,4%; N 12,3%; фактически: C 68,2%; N 12,3%.

Пример 15. В 100 мл раствора из 10,5 г (0,073 моля) изоцианата триэтиламмония в хлороформе, приготовленном как в примере 1, прикапывают при комнатной температуре 6,7 (0,146 моля) этанола при помешивании, после чего продолжают помешивать 24 ч при комнатной температуре и затем 1 ч нагревают при обратном потоке. Растворитель выпаривают, и осадок перекристаллизовывают из этанола, причем получают 4,6 г этилкарбамата, что составляет 71% теории, с т.пл. $46-50^{\circ}\text{C}$.

Пример 16. В 120 мл раствора из 28 г (0,2 моля) изоцианата триэтиламмония в хлороформе, приготовленном как в примере 1, прикапывают 18,5 г (0,3 моля) этилмеркаптана, растворенного в 30 мл хлороформа, при 0°C при помешивании, после чего продолжают помешивать еще 1 ч при этой температуре и затем 15 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь нагревают 2 ч при обратном потоке. Растворитель отгоняют. Остающийся масляный осадок при охлаждении кристаллизуют и перекристаллизовывают из воды.

При этом получают 16 г (0,15 моля) тиокарбамидовой кислоты -S-этилэфира с т.пл. $99-102^{\circ}\text{C}$, что составляет 75% теории.

Пример 17. В 100 мл суспензии из 11,3 г (0,078 моля) триэтиламмонийизоцианата в толуоле прикапывают при помешивании 3 г (0,025 моля) альфа-метилстирола, после чего продолжают помешивать 3 ч при комнатной температуре и затем почти 4 ч нагревают при обратном потоке. При этом получают раствор из альфа, альфа-диметилбензилизоцианата в толуоле. После дистилляции при 40 до 45°C ,

1 Торр. получают альфа, альфа-диметилбензилизотиоцианат с $n_{\text{ф}}^{25}$ равным 1,5048 с выходом в 55% теории.

Пример 18. 102 г карбамида вносят непрерывно в течение 1 ч в деструктор. Пиролизные газы смешивают в подогреваемой трубе при 350°C с 180 г триэтиламина в течение 1 ч и 300 и аммиачного газа в течение 1 ч, который вводят в качестве газа-носителя.

Вносят 170 г карбамида, 300 г триэтиламина и 500 г аммиачного газа. Газы охлаждают в промывателе, используя хлороформ, который и охлаждают до -20°C. При этом получают 55% теории аддукта из изоциановой кислоты и триэтиламина, растворенного в хлороформе. Выход определяют так, как описано в примере 1.

IR: 2160 cm^{-1} (N=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 19. Опыт проводят аналогично примеру 1, однако пиролизные газы смешивают с триэтиламином в нагреваемой трубе при 600°C вместо 320°C. При этом получают 65% теории аддукта из изоциановой кислоты и триэтиламина, растворенного в хлороформе.

Выход определяют так, как описано в примере 1:

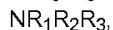
IR: 2160 cm^{-1} (N=C=O), резкая полоса спектра.

Пример 20. 30 г карбамида вносят в течение 1 ч непрерывно в деструктор. Реакцию проводят в нагреваемой трубе при 320°C с 60 г триэтиламина (газообразного) в течение 1 ч. Реакционные газы охлаждают в промывателе, используя хлороформ, до -70°C. При этом получают 60% теории аддукта из изоциановой кислоты и триэтиламина, растворенного в хлороформе.

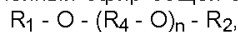
IR: 2160 cm^{-1} (C=N=O), резкая полоса спектра.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ В СТАБИЛЬНОЙ ФОРМЕ, ГОТОВОЙ К УПОТРЕБЛЕНИЮ, из газообразной смеси изоциановой кислоты и аммиака, отличающийся тем, что в газообразную смесь, состоящую из изоциановой кислоты и аммиака, при 250 - 600°C пропускают третичный циклический амин- $\text{C}_5\text{-C}_8$ или амин общей формулы



где R_1 , R_2 и R_3 - низший линейный или разветвленный низший алкил, фенил, фенил-низший алкил или циклический или линейный эфир общей формулы



где $n = 0$ или 1;

R_1 и R_2 - линейный или разветвленный низший алкил или фенил или R_1 и R_2 вместе - $\text{C}_2\text{-C}_4$ -алкилен;

R_4 - низший алкил,

при молярном соотношении изоциановой кислоты и амина или эфира 1 : 0,8 - 1 : 3, полученную газообразную реакционную массу вводят в инертный органический разбавитель и охлаждают до температуры -70°C - комнатная.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертного растворителя используют амид карбоновой кислоты, галоидоалифатический углеводород, низший алифатический углеводород.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве инертного разбавителя используют простой эфир, который образует аддукт с изоциановой кислотой.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при 320 - 380°C.