

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SYNTHESE DER AROMATISCHEN MONO- UND DI-ISOCYANATE

Von

Z. CSÚRÖS, R. SOÓS, L. SZEGHY und I. BITTER

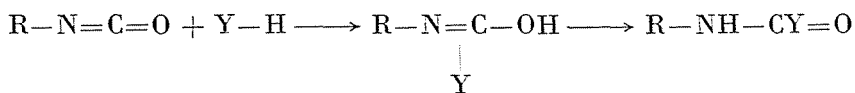
Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie,
Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 28. September, 1966)

Die Isocyanate sind seit mehr als 100 Jahren bekannt, doch wurde ihre Bedeutung erst in jüngster Zeiten richtig erkannt, seitdem die Monoisocyanate in der Textilindustrie als Appreturstoffe, die Di- und Triisocyanate in der Kunststoff- und der Lackindustrie zur Darstellung von Polyurethankunststoffen und Polyurethanlacken verwendet werden.

Für die Isocyanate ist die Gruppierung $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ kennzeichnend, die in ihrem ungesättigten Charakter den Ketänen ähnlich ist. Ihre Verwendbarkeit verdankt sie ihrer großen Reaktionsfähigkeit, die sich aus ihrem kumulierten Bindungssystem ergibt [1]. Mit Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, so z. B. mit Alkoholen, Wasser, Aminen, Säuren, mit aktive Methylengruppe enthaltenden Verbindungen und Säureamiden gehen sie leicht Reaktionen ein [2, 3, 4, 5, 6]. Das Reaktionsvermögen der aromatischen Mono- und Diisocyanate wird durch Nitro- oder Chlorsubstitution im Ring erhöht, durch Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten jedoch, die sich zur Isocyanatgruppe in ortho-Stellung befinden, verringert [7, 8, 9].

In den Reaktionen der Isocyanate kann auf Grund der Struktur der Produkte festgestellt werden, daß die Bindung $\text{C}=\text{N}$ aufgespalten wird, obwohl man auch die Vorstellung antrifft, der erste Schritt bestehe in einer nucleophilen Addition an die Carbonylgruppe, wobei das Endprodukt aus der tautomeren Umordnung der so entstandenen Enol-Verbindung hervorgeht [10, 11]:



Mit der Ausbreitung ihrer Verwendungsgebiete wurden zahlreiche Methoden zu ihrer Darstellung entwickelt. Die wichtigsten unter diesen sind die folgenden: Abbau von Säurederivaten [12], Hoffmannscher Abbau von Säureamiden [13], Curtiuscher Abbau von Säureaziden [14], thermische Spaltung von Urethanen und substituierten Carbamiden [15], Wechselersetzung von

cyansauren Salzen [13, 14] und Einwirkung von Phosgen auf Amine oder Aminsalze [16].

Von den erwähnten Verfahren hat in der Industrie nur die letztgenannte Methode Verbreitung gefunden.

Die Produkte der Reaktion zwischen Phosgen und Aminen sind seit langem bekannt. HENTSCHEL [16] stellte (1884) als erster Isocyanate mit einer Reaktion dieser Art dar, und einige Jahre später (1888) wurde diese Reaktion auch von GATTERMANN [17] untersucht. Schon sie haben beobachtet, daß bei der Reaktion von Phosgen und Anilin das als Endprodukt entstehende Phenylisocyanat aus mehreren Zwischenreaktionen hervorgeht.

Obschon die Reaktion bzw. deren Endprodukt seit langem bekannt ist, sind unsere Kenntnisse über die Kinetik und den Mechanismus der Reaktion auch heute noch beschränkt.

In jüngster Zeit befaßten sich japanische [18] und amerikanische [19] Forscher mit der Erklärung der Reaktion. Nach den Untersuchungen dieser Forscher kann die Reaktion je nach den Bedingungen verschieden ablaufen (Abb. 1).

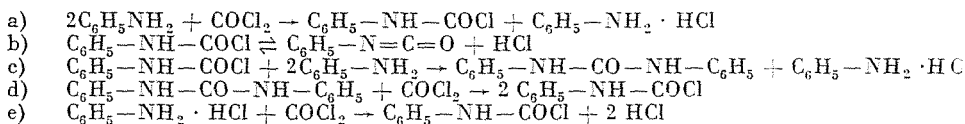


Abb. 1

In Gegenwart eines Phosgenüberschusses läuft die Reaktion in zwei Schritten ab. Aus dem Amin entsteht zunächst Carbaminsäurechlorid, und aus diesem bildet sich bei höheren Temperaturen unter Abgabe von Salzsäure Isocyanat. In Gegenwart eines Aminüberschusses entstehen in der Reaktion Verbindungen vom Typ Diphenylcarbamid, die — zusammen mit dem salzsauren Salz — unter der weiteren Einwirkung von Phosgen bei höheren Temperaturen ebenfalls zu Isocyanaten umgewandelt werden können.

Die gründlichere Kenntnis dieser Reaktionsschritte ist für die technische Darstellung von Isocyanaten äußerst wichtig, wir hielten es also für unerlässlich, vor Beginn unserer technologischen Untersuchungen die Reaktion selbst zu studieren.

Um die Untersuchung der Kinetik des ersten Reaktionsschrittes vornehmen zu können, bedurfte es zum ersten der Ausarbeitung einer Methode zur Unterbrechung der schnell ablaufenden Reaktion, damit sich diese unter den Untersuchungs- bzw. Analysenbedingungen nicht fortsetze. Zum zweiten war es erforderlich, analytische Methoden zu entwickeln, die es gestatteten, — nach Unterbrechung der Reaktion — die Konzentration der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten verlässlich zu bestimmen. Erst nach dieser

Vorarbeiten konnte an die Bestimmung der kinetischen Kennzahlen der Reaktion gedacht werden.

Zu chemischen »Einfrierenlassen« des Reaktionsgemisches erwies es sich am geeignetsten, dem Reaktionsgemisch im geeigneten Zeitpunkt einen Überschuß von Ammoniak bzw. Kaliummethylatlösung zuzuleiten. Sowohl das Ammoniak als auch das Kaliummethylat reagiert mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen Phosgen bzw. Carbaminsäurechlorid augenblicklich, wobei die entstehenden Carbamid- bzw. Urethanderivate so stabil sind, daß das Reaktionsgemisch verarbeitet und analysiert werden kann.

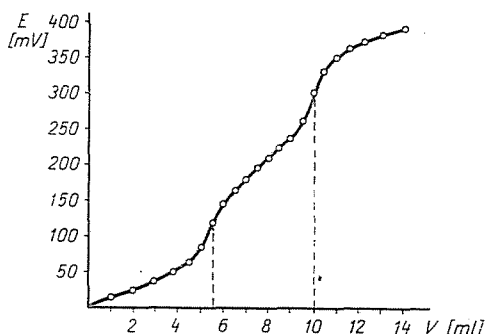


Abb. 2. Titrierung von Toluylene-2,4-diamin in einem Gemisch von Azeton-Essigsäure 2 : 1

Zur Verfolgung der Reaktion entwickelten wir eine Methode zur Bestimmung des freien Amins in nichtwäßrigen Medien. Es handelt sich um eine in Eisessig mit Perchlorsäure durchgeführte und potentiometrisch indizierte Titration. Durch ihre Verfeinerung bzw. durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittelgemisches gelang es, die in o- bzw. p-Stellung befindlichen freien Aminogruppen in aromatischen Diaminen gesondert zu bestimmen. (Die Abb. 2 zeigt die Kurve einer solchen Titration mit einer Glas- bzw. einer Kalomel-elektrode mit Eisessig [gesättigt mit KCl]. Auf der Abszisse ist die verbrauchte Meßlösung in ml aufgetragen, während auf der Ordinate die Potentialwerte in mV aufscheinen. Wie aus der Abb. ersichtlich, ergab sich auf diese Weise eine gut auswertbare Kurve mit zwei Inflexionspunkten, wobei der erste Inflexionspunkt der Aminogruppe in p-Stellung, der zweite derjenigen in o-Stellung entspricht.)

Diese Methode ermöglichte es, den Reaktionsablauf auch durch die Bestimmung der Aminkonzentration zu verfolgen.

Zur Erleichterung der Identifizierung der nach dem Einfrierenlassen im Reaktionsgemisch vorkommenden einzelnen Produkte wurden alle Zwischen- und Endprodukte rein dargestellt, die in den Reaktionen des Phosgens mit Anilin bzw. mit Toluylene-2,4-diamin entstanden waren, einschließlich

der Urethan- und Carbamidderivate dieser Produkte. Insgesamt handelte es sich hierbei um 34 Verbindungen. Wir nahmen hierbei ihre Spektren im ultravioletten und infraroten Bereich auf, um nach dem chemischen Einfrierenlassen des Reaktionsgemisches (die durch Bildung von Urethan bzw. Carbamid erfolgt) die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bzw. den Grad der Umsetzung spektroskopisch bestimmen zu können.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß die nach dem Einfrierenlassen mit Kaliummethylat entstehenden Mono- und Diurethane bzw. die nach dem Einfrierenlassen der Reaktion mit Ammoniak entstehenden Mono- und Dicarbamidderivate spektroskopisch mengenmäßig gut bestimmt werden können.

Da sich im Falle der Diamine die Analyse und die kinetische Auswertung der Reaktion wegen der vielfältigen Neben- und Zwischenprodukte nur schwer durchführen läßt, wählten wir zur Vereinfachung unserer Untersuchungen im ersten Schritt Anilin. In der Reaktion von Anilin und Phosgen bei -15°C bilden sich Phenylcarbaminsäurechlorid und Diphenylcarbamid, wobei die Bildung der ersteren Verbindung im Vordergrund steht. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Diphenylcarbamid, und bei 0°C und in Gegenwart eines Aminüberschusses besteht das Produkt vorwiegend aus Diphenylcarbamid, da ein Großteil des primär entstehenden Carbaminsäurechlorids mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen Amin reagiert. Bei einer Temperatur von über 120°C und in Gegenwart eines Aminüberschusses besteht das Produkt aus reinem Diphenylcarbamid. Durch einen Phosgenüberschuß kann die Bildung von Diphenylcarbamid zurückgedrängt werden, wobei sich vorwiegend Carbaminsäurechlorid bildet. Wenn wir vom salzsauren Salz des Anilins ausgingen, zeigte die Reaktion einen ähnlichen Ablauf.

Wird dagegen der Versuch mit Toluylendiamin durchgeführt, ergibt sich nach unseren Untersuchungen eine gewisse Änderung im Ablauf der Reaktion. In Gegenwart überschüssigen Phosgens verläuft die Reaktion im ersten Schritt exotherm, d.h. auch ohne Wärmezufuhr. In diesem Schritt wandelt sich die eine Amingruppe in Carbaminsäurechlorid um, wobei die frei werdende Salzsäure durch die andere Amingruppe gebunden wird. Die Umwandlung der letzteren in Carbaminsäurechlorid läuft mit geringerer Geschwindigkeit ab. Die Bildung von Diphenylcarbamid wirkt sich hier viel störender aus als im Falle des Anilins, weil es nur unter äußerst energischen Bedingungen in Isocyanat umgewandelt werden kann.

Da der erste Schritt der Reaktion eine nucleophile Substitution zweiter Ordnung (Typ $\text{S}_{\text{N}}2$) und einen sehr schnell verlaufenden exothermen Vorgang darstellt, der auch in technischem Maßstab mit gutem Wirkungsgrad realisiert werden kann, wurde in unserer Arbeit in erster Linie der zweite Schritt, die Carbaminsäurechlorid-Isocyanat-Umwandlung untersucht, die den eigentlichen Engpaß der Isocyanaterzeugung darstellt.

Die Umwandlung des Carbaminsäurechlorids in Isocyanat ist eine zum Gleichgewicht führende Eliminationsreaktion, in der das Carbaminsäurechlorid unter Verlust von Salzsäure in Isocyanat übergeht.

Nach den Literaturangaben schmilzt das Phenylcarbaminsäurechlorid bei 58–59 °C, und seine Zersetzung findet bei einer Temperatur von etwa 100 °C statt [19]. Bei unseren Untersuchungen über diese Zersetzung wurden die Messungen in *o*-Dichlorbenzol-Lösung durchgeführt und die Zersetzung auch durch infrarote Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich dabei, daß neben

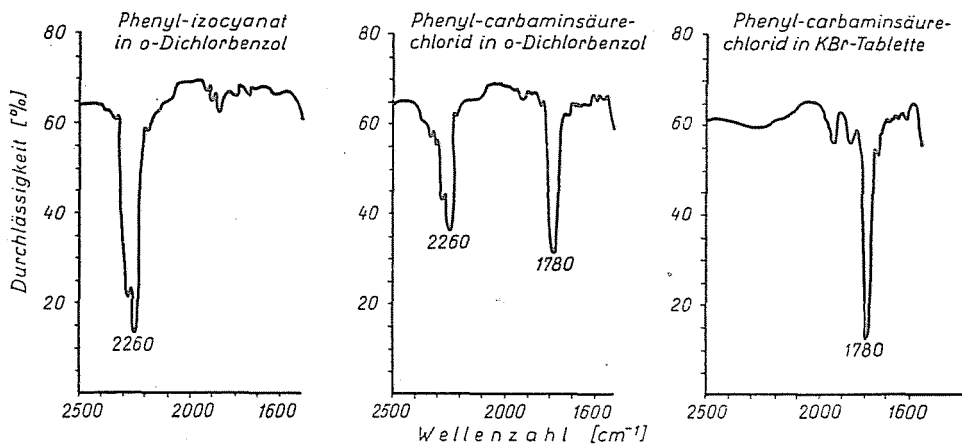


Abb. 3

der für das Phenylcarbaminsäurechlorid charakteristischen Absorptionsband [20] bei der Wellenlänge von 1780 cm^{-1} eine gut auswertbare und für das Phenylisocyanat charakteristische Absorptionsbande mit der Wellenlänge von 2260 cm^{-1} beobachtet werden konnte [21] (Abb. 3).

Bei Vornahme der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten wir, daß das Verhältnis Carbaminsäurechlorid: Isocyanat in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels unterschiedliche Werte annahm. Um nachzuweisen, daß diese Erscheinung in der Tat auf die Wirkung der unterschiedlichen Polarität der Lösungsmittel zurückzuführen ist, wurde das Spektrum des Carbaminsäurechlorids auch in Kaliumbromid-Pastillen aufgenommen. In diesem Spektrum wurde bei der für die Isocyanatgruppe charakteristischen Wellenzahl von 2260 keine Absorption beobachtet, und die volle Menge des eingewogenen Carbaminsäurechlorids war bei der für diese Gruppe charakteristischen Wellenzahl 1780 wiederzufinden. Aus unseren Untersuchungen ging somit hervor, daß die Zersetzung im Lösungsmittel schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, wobei ihr Ausmaß von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Als Lösungsmittel wurde mit zunehmender Dielektrizitäts-

konstante und Polarität der Reihe nach Benzol ($\epsilon = 2,28$; $\mu = 0$), Toluol ($\epsilon = 2,32$; $\mu = 0,45$) und *o*-Dichlorbenzol ($\epsilon = 9,82$; $\mu = 2,2$) verwendet (Abb. 4).

In Benzol und Toluol zersetzten sich bei 40 °C und nach einer Reaktionsdauer von 30 Minuten (nach unseren Messungen genügt diese Reaktionsdauer zur Einstellung des Gleichgewichts) etwa 10% des Carbaminsäurechlorids, während sich unter sonst gleichen Bedingungen in *o*-Dichlorbenzol 35% des Carbaminsäurechlorids zersetzten bzw. in Phenylisocyanat umsetzten. Zwi-

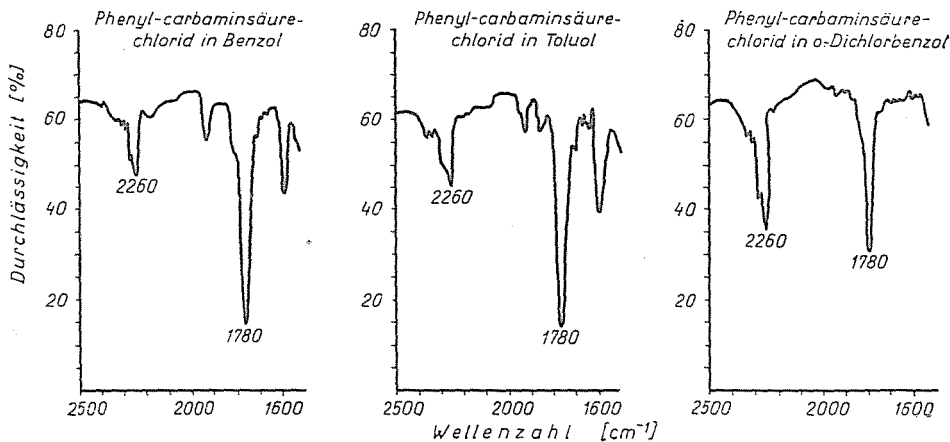


Abb. 4

schen den Dielektrizitätskonstanten und Polaritäten des Benzols und des Toluols besteht kein wesentlicher Unterschied, und dies zeigt sich auch in ihrer Wirkung auf die Zersetzung. Andererseits fördert das *o*-Dichlorbenzol, dessen Polarität wesentlich höher liegt als die des Benzols und Toluols, die Zersetzung des Carbaminsäurechlorids und verschiebt das Gleichgewicht der Zersetzung in Richtung Isocyanat + Salzsäure. Ein ähnlicher Verlauf der Zersetzung wurde bei den Toluylen-2,4- und 2,6-Dicarbaminsäurechloriden in den erwähnten Lösungsmitteln beobachtet.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist, vom technischen Gesichtspunkt aus gesehen, auch die Untersuchung der Reaktion wichtig, die zwischen dem Amin und dem Carbaminsäurechlorid stattfindet. Diese Reaktion ist bei der Darstellung von Isocyanat unerwünscht, da sie Diphenylcarbamid ergibt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde in *o*-Dichlorbenzol bei Temperaturen von 25,0 und -10 °C bei verschiedenen Molverhältnissen untersucht, ihr Ablauf hingegen durch Bestimmung des freien Amingehaltes verfolgt. Die Meßergebnisse für das Molverhältnis 1 : 1 sind in Abb. 5 dargestellt.

Mit der Zeit auf der Abszisse und der reziproken Konzentration auf der Ordinate erhält man eine Gerade, deren Richtungstangens den Wert der Geschwindigkeitskonstanten ergibt.

Nach unseren Berechnungen ergab sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei 150 °C zu $6 \cdot 10^4$ ($1 \text{ Mol}^{-1} \text{ Minute}^{-1}$) und bei 200 °C zu $2,5 \cdot 10^5$ ($1 \text{ Mol}^{-1} \text{ Minute}^{-1}$). Unter den Bedingungen der Phosgenilierung verläuft somit die Reaktion ziemlich schnell. Um sie zu vermeiden muß der erste Schritt, die Anilin-Phosgen-Reaktion, die äußerst schnell verläuft, bei niedriger Temperatur und bei Vorhandensein eines Phosgenüberschusses ab-

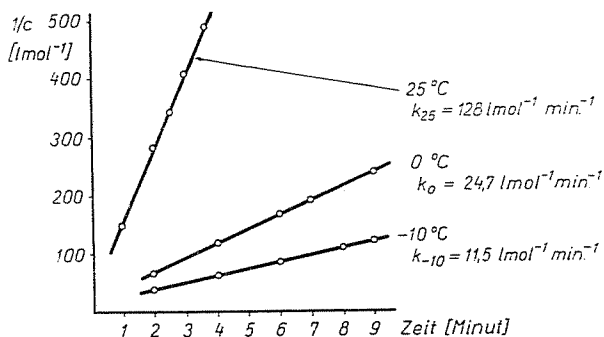


Abb. 5. Reaktion von Phenylcarbaminsäurechlorid mit Anilin

laufen, damit in dem System zu der unerwünschten Reaktion kein Anilin als Reaktionspartner zurückbleibt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Anilin und Phosgen wurden in einem dynamischen System Orientierungsuntersuchungen durchgeführt, wobei festgestellt wurde, daß die Halbwertszeit der Reaktion bei 0 °C 0,3 s beträgt, während die Halbwertszeit der Carbaminsäurechlorid-Amin-Reaktion unter den gleichen Bedingungen 1 Minute betrug.

Bei Temperaturen über 100 °C reagiert mit dem Phosgen auch das Diphenylcarbamid — unter Bildung von Carbaminsäurechlorid und anschließend von Isocyanat — doch verläuft diese Reaktion nach unseren Untersuchungen im Verhältnis zur Reaktion der Entstehungsreaktion des Diphenylcarbamids äußerst langsam. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt bei 150 °C 1.

Aus den geschilderten Gründen ist es — da die Rückumwandlung des Diphenylcarbamids in Phenylisocyanat einen äußerst langsam verlaufenden und phosgenbedürftigen Vorgang darstellt — zweckmäßig, die Bildung des Diphenylcarbamids im Laufe der Synthese von Isocyanat auf die bereits erwähnte Weise zu verhindern.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchten die Verfasser die Reaktionen zwischen aromatischen Aminen und Phosgen in Lösungsmitteln. Sie entwickelten eine Methode zum Abstellen (Einfrierenlassen) der schnellen Amin-Phosgen-Reaktion und zur Analyse des Reaktionsgemisches. Hierbei wurde festgestellt, daß sich in Lösungsmitteln bei Vorhandensein eines Überschusses von Phosgen aus dem aromatischen Amin zuerst aromatisches Carbaminsäurechlorid, dann infolge der Dehydrohalogenierung aromatisches Isocyanat bildet. Auch die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsphasen wurde gemessen, was zu der Feststellung führte, daß ein Phosgenüberschuß die unerwünschten Nebenreaktionen zurückdrängt, die Anwendung stark polarisierter Lösungsmittel hingegen die Umwandlung Carbaminsäure-Isocyanat fördert. Im Gegensatz zu anderen Verfassern wurde festgestellt, daß die Dehydrohalogenierung des Carbaminsäurechlorids in polaren Lösungsmitteln schon bei Zimmertemperatur stattfindet.

Literatur

1. STAUDINGER, H.—ENDLE, R.: Ber. **50**, 1042 (1917).
2. PETERSEN, S.: Ann. **562**, 205 (1949).
3. SCHULTZ, E. M.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1056 (1947).
4. WILEY, P. F.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1310 (1949).
5. SAUNDERS, I. H.—SLOCOMBE, R. I.: Chem. Revs. **43**, 203 (1948).
6. IWAKURA, Y.—TANEDA, Y.: J. Org. Chem. **24**, 1992 (1959).
7. PETERSEN, S.: Ann. **562**, 205 (1949).
8. SEEGER, N. V.—MOSTIN, T. G.: U. S. Patent 2 764 387 (1956).
9. VERBANC, J. J.: U. S. Patent 2 437 867 (1964).
10. ARNOLD, R. G.—NELSON, J. A.—VERBANC, J. J.: Chem. Revs. **57**, 47 (1957).
11. SCHEEHEN, I. C.—IZZO, P. T.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 4059 (1949).
12. YALE, H. L.: Chem. Revs. **33**, 242 (1943).
13. WALLIS, E. S.—LANE, J. P.: Org. Reactions **3**, 267 (1947).
14. SMITH, P. A. S.: Org. Reactions **3**, 337 (1947).
15. STROHMENGER, I. G.: D. R. P. 748, 714 (1940).
16. HENTSCHEL, W.: Ber. **17**, 1284 (1884).
17. GATTERMANN, L.—SCHMIDT, G.: Ann. **244**, 30 (1888).
18. HARUO, S.—TOMIZO, N.—YOSHINOBU, T.: Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi **15**, 140 (1957).
19. BEILSTEIN **12**, 346.
20. LORD, S. S., Jr.: Anal. Chem. **29**, 497 (1957).
21. CROSS, A. D.: Introduction to practical infra-red spectroscopy. London, Butterworth 1960, 61, 68.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös

dr. Rudolf Soós

Lajos SZEGHY

István BITTER

Budapest XI. Műegyetem rkp. 3. Ungarn