

-8. Dez. 1943

Neuere Anmeldung.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

150000207

3046/15

30/4102

1839/3
a

I 76 266 IV a/No

Unser Zeichen: O.Z. 14470

We/Hö

Verbindlich:
Dr. Freyler.
W. Boek.
Dr. Fallmeier.

Ludwigshafen a. Rh., den 17. November 1943.

Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäureestern .

Sulfonsäureester kann man durch Umsetzung von Phenolen oder Alkoholen mit Sulfohalogeniden herstellen; dabei arbeitet man vorteilhaft in Gegenwart von halogenwasserstoffbindenden oder -abspaltenden Mitteln. Als halogenwasserstoffbindende Mittel eignen sich basisch reagierende Stoffe, wie Alkali- oder Erdalkalioxyde oder -hydroxyde und deren Carbonate, sowie ganz besonders Ammoniak und Amine; als halogenwasserstoffabspaltende Mittel kommen vor allem saure Kondensationskatalysatoren, wie Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, in Frage.

Es wurde nun gefunden, dass man auf die gleiche Weise auch Halogenalkohole mit beliebigen Sulfohalogeniden, z.B. solchen der aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Reihe, verestern kann. Überraschenderweise lassen sich nach diesem Verfahren selbst die niedersten Vertreter der Halogenalkohole, z.B. Äthylenchlorhydrin, verestern, obwohl man hätte erwarten müssen, dass dabei das Halogen der Halogenalkohole abgespalten oder ausgetauscht würde, besonders bei höherer Temperatur. Eine solche unerwünschte Reaktion tritt aber, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Masse ein.

Besonders vorteilhaft arbeitet man beispielsweise so, dass man in ein Gemisch aus einem Sulfohalogenid und einem Halogenalkohol unter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung einleitet. Das ausgeschiedene Ammoniumchlorid kann abfiltriert, abgeschleudert oder ausgewaschen werden. Die Umsetzung kann gewünschtenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Benzol, Benzin oder Äther durchgeführt werden. Um eine Sulfamidbildung möglichst zu vermeiden, lässt man die Temperatur zweckmässig nicht über 30 bis 40° steigen; vorteilhaft arbeitet man bei Temperaturen um etwa 0°.

Die für die Umsetzung in Betracht kommenden Sulfohalogenide können auf beliebige Weise hergestellt sein. Vorteilhaft

verwendet man die durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf gesättigte Kohlenwasserstoffe oder deren Halogenabkömmlinge in flüssiger Phase, vorzugsweise unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, erhältlichen Sulfochloride. Die Sulfochloride brauchen nicht unbedingt frei von Neutralöl zu sein, da die gebildeten Halogenalkoholester genügend beständig sind, sodass sie bei einer anschließenden Wasserdampfbehandlung zur Entfernung des Neutralöls nicht angegriffen werden.

—Als Halogenalkohole lassen sich die verschiedensten Chlor-, Brom- und Jodalkohole verwenden, und zwar vom einfachsten Vertreter an.

Die erhaltenen Erzeugnisse sind mehr oder weniger dickflüssige Öle, die hervorragend als Lösungs- und Weichmachungsmittel, z.B. für Polyvinylverbindungen oder Celluloseabkömmlinge, geeignet sind. Hierbei verleihen sie den Kunstmassen bessere mechanische Eigenschaften und grössere Kältebeständigkeit als die entsprechenden Ester aus nicht halogenierten Alkoholen. Ausserdem stellen sie wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Wasch-, Netz- und Desinfektionsmitteln dar.

Beispiel 1.

600 Teile eines durch Behandlung mit Schwefeldioxyd und Chlor zu etwa 50 % in das Sulfochlorid übergeführten, aus der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds erhaltenen und nachhydrierten Kohlenwasserstofföls mit den Siedegrenzen 200-350°, das durch Schwefeldioxyd-Extraktion weitgehend neutralölfrei gemacht wurde und 11,4 % hydrolysierbares Chlor enthält, und 200 Teile Äthylenchlorhydrin werden unter kräftigem Rühren mit trockenem, gasförmigem Ammoniak gesättigt. Durch Kühlung wird dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht wesentlich über 10-20° steigt. Das ausgeschiedene Ammoniumchlorid wird in Wasser aufgenommen und vom Öl getrennt. Zur Entfernung des überschüssigen Äthylenchlorhydrins wird noch mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Man erhält 678 Teile Chloräthanol-sulfonsäureester, der praktisch frei von Sulfonsäure und Sulfamid ist.

Der Chloräthanol-sulfonsäureester hat die Fähigkeit, Polyvinylchlorid z.B. im Verhältnis 40:60 auf der Mischwalze bei 140-160° gut zu gelieren. Das Walzfell hat eine Kältebeständigkeit von -30° und eine Zerreißfestigkeit von 191 kg/cm².

Beispiel 2.

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 werden 500 Teile eines neutralölhaltigen Sulfochlorids (mit 6 % hydrolysierbarem Chlor), das ebenfalls durch etwa 50 %ige Sulfochlorierung des in Beispiel 1 genannten Kohlenwasserstofföls von den Siedegrenzen 200-350° erhalten wurde, bei etwa 0° mit 74,5 Teilen Äthylenchlorhydrin verestert. Um das ausgefallene Ammoniumchlorid besser filtrierbar zu machen, wird ein wenig Wasser eingerührt und dann abgenutscht. Die ölige Masse wird zur Entfernung des Neutralöls im Vakuum mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Es bleiben 230 Teile Äthylenchlorhydrinester zurück.

Ein wie in Beispiel 1 hergestelltes Walzfell aus Polyvinylchlorid mit 40 % des Äthylenchlorhydrinesters hat eine Kältebeständigkeit von -25° und eine Zerreißfestigkeit von 185 kg/cm².

Beispiel 3.

Unter kräftigem Rühren werden 142 Teile eines durch Behandlung von Propan mit Schwefeldioxyd und Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung gewonnenen Gemisches von Propan-1- und Propan-2-sulfochlorid, 100 Teile Äthylenchlorhydrin und ~~400 Teile Benzol~~ bei 0° mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Nach dem Abnutschen des Ammoniumchlorids wird destilliert. Es werden 153 Teile eines Propansulfonsäureäthylenchlorhydrinesters erhalten, der fast vollständig zwischen 125 und 130° bei 3 mm Hg übergeht.

Beispiel 4.

Ein Gemisch von 142 Teilen Propansulfochlorid, 80,5 Teilen Äthylenchlorhydrin und 5 Teilen wasserfreiem Chlorzink wird mit so viel Cyclohexan versetzt, dass der Siedepunkt des Gemisches etwa 100° beträgt. Dann wird am Rückflüsskühler gekocht, bis nur noch wenig Chlorwasserstoff entwickelt wird, was etwa 8 Stunden erfordert. Die Titration mit Natriummethylat zeigt, dass der Sulfochloridgehalt der Mischung nach dieser Zeit auf 4,2 Teile gefallen ist. Die Masse wird abgekühlt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser bis zur Neutralisation gewaschen und destilliert. Es werden

143 Teile Propansulfonsäureäthylenchlorhydrinester von Kp₄ 120-130° erhalten."

Ein Teil des Sulfochlorids geht durch die gleichzeitig als Nebenreaktion auftretende Abspaltung der Sulfochloridgruppe unter Bildung von Schwefeldioxyd und Propylchlorid verloren. Bei höherer Temperatur als 100° tritt diese Nebenreaktion noch mehr in den Vordergrund.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäureestern durch Umsetzung von Sulfohalogeniden mit Alkoholen in Gegenwart von halogenwasserstoffbindenden oder -abspaltenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfohalogenide mit Halogenalkoholen umgesetzt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen unterhalb 30-40°, zweckmässig um etwa 0°, arbeitet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT