

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. 7 76 598 IV d/120
Einger. 12. 1. 44

Frankfurt a. Main

Dr. W/F. 1366

Krefeld-Uerdingen, den 8. Januar 1944

BAG Target

Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Chlorameisensäureester von Alkoholen mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Es ist bekannt, Chlorameisensäurebutylester durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in Butanol bei niedriger Temperatur herzustellen. Die Ausbeute bei dieser Verfahrensweise ist unbefriedigend. Man hat auch bereits den genannten Ester durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in Butanol bei höheren Temperaturen hergestellt. Hierbei ist die Ausbeute an Ester jedoch noch geringer als bei dem ersterwähnten Verfahren.

Es wurde nun gefunden, dass man in technisch einfacher Weise die Chlorameisensäureester von Alkoholen mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül in vorzüglicher Ausbeute erhält, wenn man in diese Alkohole zunächst bei niedriger Temperatur Phosgen einleitet und dann die Umsetzung bei höherer Temperatur, gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen vervollständigt.

Unter den zur Überführung in Chlorameisensäureester nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten Alkoholen seien z. B. genannt: einwertige Alkohole, wie Butanol, Amyl-, Hexyl- und Heptylalkohol, Cyclohexanol und Benzylalkohol, ferner zweiwertige Alkohole, wie Butylenglykol, Hexamethylenglykol und 2-Methyl-hexamethylenglykol.

Zu Beginn des Einleitens des Phosgens arbeitet man zweckmässig bei Temperaturen von etwa 0-20°. Die nachfolgende Steigerung der Temperatur zur Vervollständigung der Umsetzung erfolgt vorzugsweise auf einen Temperaturbereich von etwa 40-70°.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die für die Gewinnung von Urethanen aus Chlorameisensäureestern und Ammoniak oder Amin erforderlichen Ester in der Weise herzustellen, dass man zunächst in Lösungen von Phosgen in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur Alkohole einträgt, und zwar auch solche, wie sie nach

dem vorliegenden Verfahren verestert werden, und dann die Umsetzung unter Anwendung höherer Temperaturen, gegebenenfalls unter Einleiten von weiterem Phosgen vervollständigt. Gegenüber diesem Verfahren hat das vorliegende den Vorteil, dass sich die Verwendung eines Lösungsmittels erübrigt und infolgedessen der Ester unmittelbar in unverdünntem Zustand anfällt. Durch den Fortfall des Lösungsmittels lässt sich naturgemäß auch die Leistung der für die Umsetzung erforderlichen Apparatur wesentlich steigern.

Beispiel 1. Man lässt 270 Gewichtsteile Phosgen auf 90 Gewichtsteile 1,4-Butylenglykol bei Zimmertemperatur im Gegenstrom einwirken und erwärmt das Reaktionsgemisch vor dem Abfließen auf 50°. Dann wird der gebildete Chlorwasserstoff sowie das überschüssige Phosgen mit Luft abgeblasen. Man erhält 212 Gewichtsteile Ester = 98,7% d.Th.

Beispiel 2. In 512 Gewichtsteile eines technischen Isoheptylalkohols werden 600 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich von 10 auf 60° gesteigert wird. Nach der Aufarbeitung in der im vorhergehenden Beispiel beschriebenen Weise erhält man 760 Gewichtsteile Ester = 96,5% d.Th.

Beispiel 3. In 400 Gewichtsteile Cyclohexanol werden 600 Gewichtsteile Phosgen³⁰ eingeleitet, dass bei Beginn des Einleitens das Reaktionsgemisch eine Temperatur von etwa 10° besitzt und im Verlaufe des Einleitens die Temperatur allmählich auf 60° steigt. Nach der Aufarbeitung in der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Weise erhält man den Ester in einer Ausbeute von 610 Gewichtsteilen = 93,9% d.Th.

Beispiel 4. 216 Gewichtsteile Benzylalkohol werden mit 300 Gewichtsteilen Phosgen umgesetzt, wobei die Hälfte des Phosgens zwischen 5 und 10°, der Rest unter Erhitzen bis zu 65° eingeleitet wird. Nach der Aufarbeitung erhält man 333,5 Gewichtsteile = 97,9% d.Th.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern durch Umsetzung von gasförmigem Phosgen mit Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass man in einen Alkohol mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül zunächst gasförmiges Phosgen bei niedriger Temperatur einleitet und die Umsetzung dann bei höherer Temperatur, gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen vervollständigt.