

Patent applications.

Preparation of pure organic  
Compounds.

Bag 3041 — 33

---

Target 30/4.02

16. März 1940

Merseburg

330000933

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schmitz, Vorsitz.

Fritz Sajewski, Heinrich Hirtel, August v. Heterlein, Carl Krauch, Fritz Iser Meer, Christian Schneider, Georg v. Scholtzky  
Otto Ambros, Max Brüggemann, Ernst Hirtel, Heinrich Hirtel, Bernhard Sahl, Paul Neffinger, Max Jäger, Constantin Jacobi, Friedrich Jäger, Hans Kuhn, Carl L. Ludenbacher, Wilhelm K. Mann, Heinrich Oetel,  
Wilhelm Oetel, Otto Scharf, Hermann Walzel, Hans Walther, Eduard Weber-Andreas, Carl Wurster.

Vorsitz des Aufsichtsrats: Carl Bosch.

Unser Zeichen: Q.Z. 12033 - Fr/O.

Ludwigshafen/Rhein, 24. Februar 1940.

Verfahren zur Herstellung  
dimerer Halogenolefine.

*Dr. Harold Ziegler  
" Runde Ziegler  
1/23*

Es wurde gefunden, dass man dimere Halogenolefine in einfacher Weise erhält, wenn man auf Monohalogenolefine vom Typus des Isobutenylchlorids ( $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{X}$ ; X = Halogen) organische Peroxyde einwirken lässt.

Als Ausgangsstoffe für das Verfahren eignen sich beispielsweise neben Isobutenylchlorid auch dessen Homologe, z.B. Isopentenylchlorid (1-Chlor-2-äthylpropen-1) und Isohexenylchlorid (1-Chlor-2-propylpropen-2). Geeignete organische Peroxyde sind beispielsweise Alkyl- oder Acylperoxyde, wie Dioxyheptylperoxyd,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$ , Dioxy-laurylperoxyd,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , und Benzoylperoxyd.

Um die Dimerisierung zu bewirken, setzt man zweckmässig dem flüssigen oder in einem inerten Lösungsmittel gelösten Halogenolefin das Peroxyd, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 %, zu. Durch Erwärmen lässt sich die Umsetzung beschleunigen; zweckmässig erwärmt man das Gemisch, sogar zum Sieden unter Rückflusskühlung und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck. Während des Erhitzens steigt der Siedepunkt entsprechend dem Fortgang der Dimerisation. Wenn das Steigen des Siedepunkts aufhört, ist die Umsetzung beendet. Man destilliert dann von dem Umsetzungsgemisch zu-

erst den nicht umgesetzten Ausgangsstoff ab, der zu einem neuen Ansatz verwendet werden kann, danach gewinnt man durch Destillation, zweckmässig unter vermindertem Druck, das Dimere. Hat man ein Acylperoxyd, z.B. Benzoylperoxyd, für die Umsetzung verwendet, so hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Dimeren ein für gewöhnlich flüssiger Rückstand, dessen Bildung durch Anlagerung von einem Molekül des Acylperoxyds an 1 Molekül des monomeren Ausgangsstoffs zu erklären ist. Bei Verwendung von Alkylperoxyden anstelle von Acylperoxyden tritt diese Anlagerungserscheinung nicht auf.

Die dimeren Halogenolefine sind wertvolle Zwischenprodukte für weitere chemische Umsetzungen.

In geringem Umfang findet zwar bereits bei längerem Erhitzen der Ausgangsstoffe eine Dimerisierung statt, die durch Sauerstoffzutritt und durch Anwendung von Druck begünstigt wird. So erhält man bei 20-stündigem Erhitzen von Isobutenylchlorid auf  $71^{\circ}$  in Gegenwart von Luft 9 % an Dimeren. Erhitzt man während der gleichen Zeit unter Druck auf  $120^{\circ}$ , so erhält man in Gegenwart von Stickstoff 13, in Gegenwart von Sauerstoff 16 % an Dimeren.

In technisch brauchbarer Weise lässt sich jedoch die erwünschte Dimerisierung erst durch Zusatz von organischen Peroxyden bewirken.

Es war bekannt, auf Vinylchlorid und andere Vinylverbindungen organische Peroxyde einwirken zu lassen. Dabei bilden sich nebeneinander Verbindungen von verschieden hohem Polymerisationsgrad, anfangend vom Dimeren über zahlreiche Zwischenstufen

bis zu sehr hoch polymerisierten Körpern. Überraschenderweise gelingt es, Monohalogenolefine vom Typus des Isobutenylchlorids durch Behandeln mit organischen Peroxyden in Dimere überzuführen, wobei sich höhere Polymere gar nicht oder nur in ganz geringem Umfang bilden.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1.

Eine Lösung von 35 Teilen Benzoylperoxyd in 700 Teilen Isobutenylchlorid (1-Chlor-2-methylpropen-2) wird unter Rückflusskühlung gekocht. Dabei steigt die Siedetemperatur innerhalb von 15 Stunden von 69° auf 88° und bleibt dann unverändert. Man destilliert nun 281 Teile unverändertes Isobutenylchlorid bei Atmosphärendruck ab. Durch Destillation unter 2 mm Druck erhält man dann 383 Teile Diisobutenylchlorid ( $Kp. 2 \text{ mm} = 66-68^\circ$ ;  $Kp. 760 = 203^\circ$ ). Zurückbleiben 90 Teile, die kein wirksames Peroxyd mehr enthalten und vorwiegend aus dem Anlagerungsprodukt von Benzoylperoxyd an Isobutenylchlorid bestehen. Beim Erhitzen des Rückstands auf 150 bis 200° zerfällt er in Benzoesäure und Chlorisobutenylbenzoat.

Behandelt man unter sonst gleichen Bedingungen Isobutenylchlorid unter Zusatz von 12 % Dioxyheptylperoxyd, so steigt im Laufe von 20 Stunden die Siedetemperatur von 70 auf 78°. Der Umsatz zu Diisobutenylchlorid beträgt 30 %. Das Peroxyd wird nicht an Isobutenylchlorid angelagert.

#### Beispiel 2.

Eine Lösung von 100 Teilen Isobutenylchlorid in 100 Teilen Benzol, der man 5 Teile Benzoylperoxyd zugesetzt hat, er

hitzt man 20 Stunden lang unter Rückflusskühlung. Hierbei steigt die Siedetemperatur von 75 auf 85°.

Nach beendeter Umsetzung destilliert man das nicht umgesetzte Isobutenylchlorid mit dem Benzol ab; es wird von neuem der Dimerisierung unterworfen. Als Umsetzungserzeugnis erhält man 44,5 Teile sehr reines Diisobutenylchlorid.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung dimerer Halogenolefine, dadurch gekennzeichnet, dass man auf Monohalogenolefine vom Typus des Isobutenylchlorids organische Peroxyde einwirken lässt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT