

- 5. März 1943

330000957

*Marsburg*  
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14030.

Ludwigshafen/Rh., den 1. März 1943. Rh/K.

*Herrn Dr. Harold Joseph 9/3*  
*„Bunde“*

Verfahren zur Gewinnung von Bromkohlenwasserstoffen.

Es ist bekannt, Bromkohlenwasserstoffe durch Behandeln von Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen mit Brom herzustellen. Ein besonders zweckmässiges Verfahren hierfür, das sich vorzugsweise zur Herstellung höhermolekularer gesättigter aliphatischer Bromkohlenwasserstoffe eignet, besteht darin, dass man die Ausgangsstoffe in Gegenwart von Chlor mit Brom behandelt.

Bei diesen Verfahren erhält man, wenn man nicht besondere Massnahmen anwendet, gewöhnlich Mischungen von Mono-, Di- und Polybromverbindungen nebeneinander. Will man vorwiegend Monobromverbindungen gewinnen, so wendet man nur soviel Brom an, dass nur ein Teil der Ausgangsstoffe in Bromierungsprodukte übergeführt wird. Man erhält dann als Reaktionsprodukte in überwiegender Menge die gewünschten Monobromverbindungen neben kleineren Mengen höherbromierter Produkte in Mischung mit nicht umgesetztem Ausgangsstoff.

Zur Abtrennung der Reaktionsprodukte von den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffen bedient man sich in der Regel der rektifizierenden Destillation. Dies führt aber nur dann zum Ziel, wenn man als Ausgangsstoffe einzelne Kohlenwasserstoffe oder

enge Fraktionen von Kohlenwasserstoffmischungen verwendet. Bestehen die Ausgangsstoffe dagegen, wie es bei technischen Verfahren meist der Fall ist, aus Kohlenwasserstoffgemischen mit breiterem Siedebereich, so ist eine befriedigende Abtrennung der Reaktionsprodukte durch rektifizierende Destillation nicht mehr möglich, da sich dann die Siedepunkte der niedermolekularen Bromide mit denen der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe überschneiden.

Es wurde nun gefunden, dass man die Bromierungsprodukte aliphatischer Kohlenwasserstoffe von den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen in einfacher Weise mit Hilfe von selektiven Lösungsmitteln abtrennen kann. Dies war umso weniger zu erwarten, als die entsprechenden Chlorkohlenwasserstoffe sich in dieser Weise nicht oder nur sehr unvollkommen von Kohlenwasserstoffen trennen lassen. Als selektive Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methanol oder verflüssigtes Schwefeldioxyd dienen.

Die genannten Lösungsmittel kann man einzeln oder in Mischung miteinander anwenden. Sie zeichnen sich durch eine vorzügliche Selektivität aus, d.h. sie nehmen nur Bromierungszeugnisse, nicht aber Kohlenwasserstoffe auf. Falls man bei einmaliger Extraktion nicht die gesamten Bromide getrennt von den Kohlenwasserstoffen erhält, wiederholt man die Extraktion bis zur Erreichung des gewünschten Trennungsgrades.

Die Extraktion wird bei gewöhnlicher, erhöhter oder erniedrigter Temperatur unter gewöhnlichem, erhöhtem oder vermindertem Druck im unterbrochenen oder im fortlaufenden Betrieb durchgeführt. Im letzteren Fall arbeitet man zweckmässig mit einer Kolonne, der man das zu behandelnde Gemisch von Kohlenwasser-

stoffen und Bromkohlenwasserstoffen von oben zugeführt, während das Lösungsmittel diesem von unten entgegengeführt wird. Das Raffinat tritt am unteren Ende, der Extrakt am oberen Ende der Kolonne aus. Um eine möglichst weitgehende Trennung der Bromierungsprodukte von den Kohlenwasserstoffen zu erzielen, verwendet man zweckmässig mehrere, beispielsweise 3 bis 5, hintereinandergeschaltete Extraktionssäulen.

Die Abtrennung des Lösungsmittels von den Bromierungsprodukten geschieht in üblicher Weise durch Destillation, gegebenenfalls unter erniedrigtem Druck. Es ist daher zweckmässig, verhältnismässig niedrig siedende Stoffe als Lösungsmittel anzuwenden.

Bromkohlenwasserstoffe, die nach dem Verfahren mit Vorteil gewonnen werden, sind z.B. Octyl-, Dodecyl- oder Cetyl bromid.

#### Beispiel 1.

Ein durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck erhaltenes, durch Nachhydrierung von ungesättigten und sauerstoffhaltigen Bestandteilen befreites Kohlenwasserstofföl mit den Siedegrenzen 230 bis 320° und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 220 wird in Gegenwart von Chlor mit soviel Brom behandelt, dass ein Produkt mit einem Bromgehalt von 19 % (bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung) entsteht. Bei vollständiger Überführung des Kohlenwasserstofföls in reine Monobromierungsprodukte würde der Bromgehalt etwa 27 % betragen.

100 Raumteile dieses Reaktionsproduktes mit dem spez. Gewicht 0,920 schüttelt man während einiger Minuten mit 300 Raumteilen Acetonitril. Nach dem Absitzenlassen erhält man zwei Schichten, von denen die untere aus einer Lösung von Bromkohlen-

14030

- 4 -

wasserstoffen in Acetonitril, die obere aus unveränderten Kohlenwasserstoffen und Bromverbindungen besteht. Nach dem Abdestillieren des Acetonitrils aus der unteren Schicht erhält man 13,5 Gewichtsteile eines Gemisches von Bromprodukten mit 37 % Brom, das neben Monobromprodukten geringe Mengen Di- und Polybromverbindungen enthält.

Die obere Schicht behandelt man nochmals in der gleichen Weise mit 300 Raumteilen Acetonitril, wobei man 9 Gewichtsteile eines Bromierungsproduktes mit 31 % Brom erhält. Diese Behandlung wiederholt man noch dreimal. Man erhält dabei 7 Gewichtsteile Extrakt und 30 % Brom, dann weitere 6 Gewichtsteile mit 28 % Brom und schliesslich bei der fünften Extraktion 4,8 Gewichtsteile mit 27,5 % Brom. Der Bromgehalt dieser Extrakte übersteigt den für das gesamte Kohlenwasserstofföl errechneten theoretischen Wert von etwa 27 %, weil das Lösungsmittel die niedrigermolekularen Bromverbindungen bevorzugt aufnimmt, deren Bromgehalt entsprechend dem kleineren Molekulargewicht höher ist. Durch fünfmalige Extraktion in der angegebenen Weise erhält man 70 Gew.% der erzeugten Bromide.

#### Beispiel 2.

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Gemisch von Kohlenwasserstoffen und bromierten Kohlenwasserstoffen, das insgesamt 21 % Brom enthält, wird in einer Extraktionsanlage, die aus 5 hintereinandergeschalteten Trennsäulen besteht, zerlegt. Jede Säule ist durch eine Reihe von waagerechten, durchlöchernten Böden in einzelne Kammern unterteilt, die Rührvorrichtungen enthalten, die an einer gemeinsamen, senkrecht durch die Trennsäule hindurchgeführten Welle befestigt sind.

Von dem zu zerlegenden Gemisch treten stündlich 8000 Gewichtsteile oben in die erste Kolonne ein, während von unten stündlich je 22000 Gewichtsteile Acetonitril in die 5 Trennsäulen eingeführt werden. Das jeweils aus dem unteren Ende einer Trennsäule austretende Raffinat wird oben auf die nächstfolgende Trennsäule wieder aufgegeben.

Das die letzte Trennsäule verlassende Raffinat enthält noch 5 % Brom. Es wird durch Waschen mit Wasser vom Lösungsmittel befreit und in der erwähnten Weise weiter bromiert bis zu einem Bromgehalt von 21 %. Die aus den einzelnen Trennsäulen oben austretenden Extrakte enthalten, berechnet auf die vom Lösungsmittel befreiten Produkte, folgende Bromgehalte:

Extrakt aus Säule 1 :	30	%
" " " 2 :	28,5	"
" " " 3 :	27,7	"
" " " 4 :	27,5	"
" " " 5 :	27	"

~~Die Extrakte werden vereinigt und durch Destillation unter schwach vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, das in die Extraktionsanlage zurückgeführt wird. Man erhält stündlich 2600 Gewichtsteile Bromierungsprodukt mit durchschnittlich 27,5 % Brom.~~

### Beispiel 3.

6000 Gewichtsteile eines nach Beispiel 1 hergestellten Bromierungsproduktes mit 18,9 % Brom werden mit 12 600 Gewichtsteilen Methanol gut verrührt und dann bis zur Schichtenbildung stehen gelassen. Die obere Schicht besteht aus 4690 Teilen unveränderten Kohlenwasserstoffen und Bromverbindungen, die untere aus einer Lösung von Bromkohlenwasserstoffen in Methanol. Nach dem Abdestillieren des Methanols aus der unteren Schicht erhält

14030

6.

man 939 Gewichtsteile Bromkohlenwasserstoffe mit einem Bromgehalt von 27,5 %. Durch mehrmalige Extraktion der oberen Schicht mit Methanol kann man noch weitere Mengen Bromkohlenwasserstoffe gewinnen.

#### Beispiel 4.

450 Gewichtsteile eines nach Beispiel 1 hergestellten Bromierungsproduktes mit 18,9 % Brom werden bei  $-15^{\circ}$  mit 2900 Gewichtsteilen flüssigem Schwefeldioxyd einige Zeit geschüttelt. Nach dem Absitzenlassen erhält man zwei Schichten, von denen die untere aus einer Lösung von Bromkohlenwasserstoffen in Schwefeldioxyd, die obere aus 390 Gewichtsteilen unveränderten Kohlenwasserstoffen neben Bromverbindungen besteht. Aus der unteren Schicht gewinnt man nach dem Abtreiben des Schwefeldioxyds 60 Teile Bromkohlenwasserstoffe mit 30 % Brom. Aus der oberen Schicht erhält man durch nochmalige Behandlung mit Schwefeldioxyd weitere Mengen Bromkohlenwasserstoffe.

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Gewinnung von Bromkohlenwasserstoffen durch Bromieren aliphatischer Kohlenwasserstoffe oder Halogenkohlenwasserstoffe, zweckmässig in Gegenwart von Chlor, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bromkohlenwasserstoffe von den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen mit Hilfe selektiver Lösungsmittel abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als selektive Lösungsmittel Acetonitril, Methanol oder flüssiges Schwefeldioxyd für sich oder in Mischung untereinander verwendet.