

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Arch. Z. 7-26-597 IV d/12r

Frankfurt a. Main

12. 1. 44

Dr. W/P. 1367

Krefeld-Uerdingen, den 8. 1. 1944

Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Chlorameisensäureester von Alkoholen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Es ist bekannt, Chlorameisensäurebutylester durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in Butanol bei niedriger Temperatur herzustellen. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren sind unbefriedigend. Man hat auch bereits den Chlorameisensäureester des Butanols durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in den Alkohol bei höheren Temperaturen hergestellt. Bei diesem Verfahren sind die Ausbeuten an Ester noch geringer als bei der erstgenannten Verfahrensweise.

Nach dem Verfahren von Patent ... (Patentanmeldung I.) erhält man Chlorameisensäureester von Alkoholen mit 4-7 Kohlenstoffatomen im Molekül mit befriedigender Ausbeute, wenn man Phosgen zunächst bei niedriger Temperatur in den Alkohol einleitet und dann die Umsetzung bei höherer Temperatur, gegebenenfalls unter weiterem Einleiten von Phosgen vervollständigt.

Es wurde nun gefunden, dass auch die Herstellung der Chlorameisensäureester von Alkoholen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül in technisch einfacher Weise unter Anwendung höherer Reaktionstemperaturen mit vorzüglicher Ausbeute gelingt, und zwar besteht das neue Verfahren darin, dass bei der Umsetzung von Phosgen mit Alkoholen der gekennzeichneten Art Temperaturen über etwa 50° angewendet werden.

Dabei wird im allgemeinen die Höchstaussbeute ohne weiteres erreicht, wenn die gesamte Umsetzung oberhalb von 50° verläuft. Nur in einzelnen Fällen, so z.B. bei der Veresterung von Alkoholen mit 8-12 Kohlenstoffatomen im Molekül empfiehlt es sich, zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute zunächst das Phosgen bei unter 50° liegenden Temperaturen einzuleiten und dann erst die Umsetzung bei oberhalb der vorerwähnten Grenze liegenden Temperaturen zu Ende zu führen.

Die obere Temperaturgrenze für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens hängt von der Natur des jeweils angewandten Alkohols ab. Im allgemeinen ist es nicht zweckmässig, eine Temperatur von etwa 80° zu überschreiten.

Unter den zur Überführung in Chlorameisensäureester nach dem vorliegenden Verfahren geeigneten Alkoholen seien z.B. genannt: Octylalkohol, Dodecylalkohol, Octadecylalkohol, Dodekandiol und Octadekandiol.

Es wurde bereits vorgeschlagen, die für die Herstellung von Urethanen aus Chlorameisensäureester und Ammoniak oder Aminen erforderlichen Ester in der Weise herzustellen, dass man zunächst in eine Lösung von Phosgen in chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei niedriger Temperatur Alkohole und zwar auch solche, wie sie nach dem vorliegenden Verfahren für die Esterherstellung Verwendung finden sollen, einträgt und dann die Umsetzung durch 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 die Leistung der für die Umsetzung erforderlichen Apparatur wesentlich steigern.

Beispiel 1. In 650 Gewichtsteile Octylalkohol werden bei Zimmertemperatur 400 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet und unter allmählicher Erhöhung auf 55° weitere 250 Gewichtsteile Phosgen nachgegeben. Dann wird mit Luft nachgeblasen. Es hinterbleiben 910 Gewichtsteile = 94,5% d.Th. Octylchlorameisensäureester.

Beispiel 2. In 372 Gewichtsteile Dodecylalkohol werden bei 60° 300 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet, dann wird mit Luft nachgeblasen. Es hinterbleiben 487 Gewichtsteile = 98% d.Th. Dodecylester.

Beispiel 3. In 270 Gewichtsteile Octadecylalkohol werden bei 70° 150 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet. Die Aufarbeitung geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben. Ausbeute 319 Gewichtsteile = 96% d.Th. Ester.

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Chlorameisensäureestern durch Umsetzen von gasförmigem Phosgen mit Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung von Phosgen mit einem Alkohol mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül Temperaturen über etwa 50° anwendet.