

004868

3996-30/301 et al.

Holl. P A T E N T Nr. 53470.

184

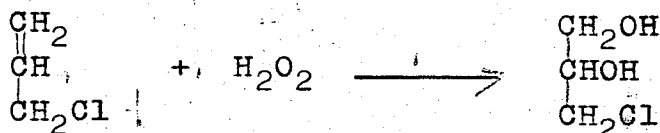
Verfahren zur Herstellung von Halogen enthaltenden
Dihydroxyverbindungen.

(eingereicht am 1. Mai 1940, erteilt am 15. Juni 1942).

Die Erfindung bezieht sich auf eine neue Verfahrensweise von Halogen, das Dihydroxyverbindungen enthält. Es stellte sich heraus, dass Halogen enthaltende Dihydroxyverbindungen sehr gut entstanden, durch aliphatische und cyclo-aliphatische Halogenverbindungen, die eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen besitzen, ausgenommen diejenigen, bei denen das Halogenatom an einem der Kohlenstoffatome der Doppelbindung gebunden ist, in Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen mit Wasserstoffperoxyd zu behandeln.

Beispiele von Stoffen, aus denen Halogen enthaltenden Dihydroxyverbindungen hergestellt werden können, sind Allylchlorid (Chlor-1 Propen-2), Allylbromid (Brom-1 Propen-2), Methallylchlorid (Chlor-1 Methyl-2 Propen-2), Chlor-methylallylchlorid (Chlor-1 Chloromethyl-2 Propen-2), Isobutenyldichlorid (Dichlorid-1.1 Methyl-2 Propen-2), Di-allylhydrochlorid (Chlor-2 Hexen-5), Limonenhydrochlorid, usw.

Aus Allylchlorid z. B. ^{entsteht} ~~wird~~ laut folgender Gleichung das Glycerolmonochlorhydrin (Di-hydroxy-1.2 Chlor-3 Propan):



Die Reaktion kann, ebenso wie die anderen unter der Erfindung fallenden Umwandlungen, bei niedrigeren Temperaturen, im allgemeinen zwischen 0 und 50° C, vorgenommen werden.

Als Katalysatoren kommen dabei Katalysatoren, die für Oxydationsreaktionen mit Hilfe von H_2O_2 Anwendung finden können, unter denen Oxyden von Vanadium, Chromium, Molybdenium, Ruthenium und Osmium in Frage.

Das Wasserstoffperoxyd kan in wässriger, oder nicht-wässriger Auflösung, z.B. in ätherischer Auflösung, angewendet werden. Weiter kommen unvollkommene Verbrennungsprodukte von Kohlenwasserstoffen, wie Propan, wenn diese Wasserstoffperoxyd enthalten, in Frage.

Auch können Stoffe oder Mischungen von Stoffen, die während der Reaktion Wasserstoffperoxyd bilden können, wie Natriumperoxyd, das in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Wasserstoffperoxyd zersetzt, angewendet werden. Schliesslich kommen Doppel- oder Komplexverbindungen von Wasserstoffperoxyd mit anderen Stoffen, wie Verbindungen von Wasserstoffperoxyd mit Ureum, in Frage.

Das Verfahren kann in wässrigem oder nicht-wässrigem Milieu oder bei gleichzeitiger Anwesenheit einer wässrigen und einer nicht-wässrigen Flüssigkeit vorgenommen werden.

Die Reaktion kann bei Anwesenheit eines Auflösungsmittels für die Halogen enthaltende Dihydroxyverbindung, welches Auflösungsmittel ebenfalls als Extraktionsmittel dienen kann, stattfinden, um die gebildete Halogen enthaltende Dihydroxyverbindung kontinuierlich oder intermittierend aus dem Reaktionsmilieu zu entfernen.

Die zu reagierenden Komponenten können kontinuierlich oder intermittierend mit einander in Berührung gebracht werden. Ein inniger Kontakt, sei es durch Rühren, oder durch zu reagierende Komponenten in Gegenstrom mit einander in Berührung zu bringen, oder anders, ist für eine gute Umwandlung förderlich.

Das Verfahren laut Erfindung findet im allgemeinen bei atmosphärischem Druck statt. Der Gebrauch von Drucken, die unter oder über atmosphärischem Druck liegen, ist jedoch in einigen Fällen empfehlenswert.

Für verschiedene Anwendungen können die entstandenen Reaktionsprodukte als solche gebraucht werden. Auch können die

entstandenen Halogen enthaltenden Hydroxyverbindungen in bekannter Weise, sowie durch Destillation, Extraktion u.ä. erst ausgeschieden werden. Die ungesättigten Halogeniden, die nicht an der Reaktion teilgenommen haben, können für eine nächste Umwandlung angewendet werden. Die Halogen enthaltenden Di-hydroxyverbindungen können als Auflösungsmittel, Raffinage- und Extraktionsmittel gebraucht werden.

Sie können ~~darüber~~ ferner als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Epoxyverbindungen, Glycidolen, Glycerolen, Esters, Äthers, Ätheresters, Oxyaldehyden, Oxy-carbonsäure usw. dienen.

Das Verfahren laut Erfindung macht es ins besondere möglich, um Derivate ~~und Abkömmlinge~~ von Glycerolen einfacher und reiner herzustellen als bis jetzt, von Glycerol ausgehend, geschehen konnte.

Aus den Veröffentlichungen von Milas (J.Am.Chem.Soc. 59, 2342-7 (1937) und 61, 1844-7 (1939) war es bereits bekannt, Kohlenwasserstoffe, die eine Doppelbindung enthalten, zu hydroxylieren mit Wasserstoffperoxyd in einem Milieu von wasserfreiem tertiärem Butonal in Gegenwart von Katalysatoren, wie Oxyden von Vanadium, Chromium und Osmium. Hieraus konnte jedoch nicht geschlossen werden, dass im Falle der speziellen ungesättigten Halogenverbindungen, von dem bei dem vorliegenden Verfahren ausgegangen wird, durch Reaktion mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Katalysatoren - bei der ohne Beschwerden in wässrigem Milieu gearbeitet werden kann - besonders gute Ausbeuten an den entsprechenden Halogen enthaltenden Dihydroxyverbindungen erhalten werden können.

Beispiel I.

20 cm³ 33%-iges Wasserstoffperoxyd wurde mit 180 cm³ Wasser verdünnt und auf Zimmertemperatur geschüttelt mit 22 1/2 g Allylchlorid (50% Übermass), an der 15 mg

Osmiumtetroxyd hinzugefügt war. Nach 3 Tagen war der ganze aktive Sauerstoff vom H_2O_2 verbraucht. Die wässrige Auflösung wurde ausgeschieden und in Vakuum destilliert. Nachdem das Wasser abdestilliert war, wurde eine Fraktion aufgefangen von 16,7 g mit einem Kochtrajekt von $115-120^\circ C$ bei 13 mm Druck. Dieses schien reines Glycerolmonochlorhydrin, das in einem Ertrag von 77% entstand, zu sein.

Beispiel II.

18,8 cm³ einer Flüssigkeit, entstanden bei der unvollkommenen Verbrennung von Propan, und welche Flüssigkeit pro cm³ 21 mg aeq. aktiven Sauerstoffes enthielt, wurde während drei Tage mit 18 g Allylchlorid (20% Übermass) gerührt, in der 5 mg Osmiumtetroxyd aufgelöst war. Die wässrige Schicht, die danach keinen/aktiven Sauerstoff mehr enthielt, wurde in Vakuum destilliert. Hierbei kann mit einem Kochtrajekt von $116-121^\circ C$ (bei 15 mm Druck) eine Fraktion von 9,6 g Glycerolmonochlorhydrin aufgefangen werden. Der Ertrag betrug 44%.

Beispiel III.

20 cm³ Wasserstoffperoxyd (33%-ig H_2O_2) wurde verdünnt mit 180 cm³ Wasser und geschüttelt mit 21 1/2 g Methallylchlorid (20% Übermass) an der 10 mg OsO_4 hinzugefügt war. Nach 3 Tagen enthielt die wässrige Schicht kein Wasserstoffperoxyd mehr. Es wurde ausgeschieden und in Vakuum destilliert. Die Fraktion, kochend von $104-109^\circ C$ bei 13 mm, wog 11 g und war reines Methylglycerolmonochlorhydrin (Dihydroxy-1.2 Methyl-2 Chlor-3 Propan). Ertrag 45%.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von Halogen enthaltenden Dihydroxyverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische oder cyclo-aliphatische Halogenverbindungen, die eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen haben - ausgenommen, die, bei der ein Halogenatom an einem

004872

- 5 -

der Kohlenstoffatome der Doppelbindung gebunden ist - in Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen mit Wasserstoffperoxyd behandelt werden.

2.) Verfahren laut 1.), dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen zwischen 0 und 50° C, vorgenommen wird.

3.) Verfahren laut 1.). dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung vorgenommen wird, wenn ein Auflösungsmittel vorhanden ist für die Halogen enthaltenden Dihydroxyverbindungen, welches Auflösungsmittel gleichzeitig als Extraktivmittel dienen kann.