



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 20 078 T2** 2005.06.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 012 132 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 20 078.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR98/01867**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 942 799.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/011597**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.06.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 68/02**
C07C 69/96

(30) Unionspriorität:
9711189 04.09.1997 FR

(73) Patentinhaber:
SNPE, Paris, FR

(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
GAREL, Laurent, F-69006 Lyon, FR; METZ, François, F-69540 Irigny, FR

(54) Bezeichnung: **"Phosgenierung von Alkoholen zur Herstellung von Chlorformiaten unter Druck"**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Chlorformiaten durch Phosgenierung der entsprechenden Alkohole unter Druck ohne die Gegenwart eines Katalysators.

[0002] Herkömmliche Verfahren bestehen darin, Phosgen in den reinen Alkohol oder in den gelösten Alkohol bei Normaldruck einzublasen. Im Allgemeinen wird mit einem Überschuss an Phosgen gearbeitet. Die Abluft besteht aus einem Gemisch von Phosgen und Salzsäure, die bei Normaldruck nicht getrennt werden können, außer es werden Kühler bei sehr tiefer Temperatur eingesetzt, was immer zu einem Verlust an Phosgen führt.

[0003] Die chemische Reaktion erfolgt nach der folgenden Reaktionsgleichung:



[0004] Zur Aktivierung der Reaktion ist es erforderlich, einen oder mehrere Katalysatoren einzusetzen; daher gibt es hinsichtlich dieser Derivate zahlreiche Literaturstellen. Die Verwendung eines Katalysators hat jedoch mehrere Nachteile: Zunächst deren Kosten und außerdem ihre Auswirkungen auf die Wahl der Materialien, da durch die Katalysatoren das Reaktionssystem oft sehr korrosiv wird. Ihre Verwendung begünstigt außerdem die Bildung von Nebenprodukten und das Auftreten einer Färbung. Außerdem erfordert sie die Reinigung des Chlorformiat durch Destillation oder Kristallisation.

[0005] In der Patentanmeldung FR 2 484 406 ist ein Verfahren zur Herstellung von leicht zersetzbaren Chlorformiaten beschrieben worden, das darin besteht, gleichzeitig das Phosgen und den Alkohol unter einem Druck von etwa 0,1 bis 15 atm in einem Molverhältnis von Phosgen und Alkohol im Bereich von 1 bis 2 und einer Zufuhrgeschwindigkeit des Phosgens und des Alkohols, die im Bereich von 30% über bis 30% unter der Reaktionsgeschwindigkeit des Phosgens mit dem Alkohol liegt, in eine flüssige Chlorformiatphase einzuleiten. Dieses Verfahren ist jedoch nur für die Herstellung von leicht zersetzbaren Chlorformiaten geeignet. Das Verhältnis von Phosgen und Alkohol liegt vorzugsweise im Bereich von 1,4 bis 1,8 und der Druck beträgt vorzugsweise 1 atm. Die Durchführung ist komplex. Sie erfordert insbesondere die Einstellung der Zufuhrgeschwindigkeit des Phosgen und gleichzeitig des Alkohols in Bezug auf deren Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verfahren dauert extrem lang.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die oben angegebenen Nachteile zu vermeiden.

[0007] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosgenierung von einwertigen und/oder mehrwertigen Alkoholen zur Herstellung der entsprechenden Chlorformiate, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Alkohol und/oder das Polyol gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem molaren Überschuss von Phosgen entsprechend der 3- bis 30-fachen Menge Phosgen pro Hydroxygruppe bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200°C und bei einem Druck im Bereich von 2 bis 60 bar (1 bar = 10⁵ Pa) ohne Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Es wird im Allgemeinen in einem geschlossenen System (sich von selbst einstellender Druck) oder einem offenen System (Druck, der beispielsweise durch partielle Belüftung eingestellt wird) gearbeitet.

[0008] Das Verfahren wird im Allgemeinen kontinuierlich oder halbkontinuierlich geführt. Vorzugsweise wird in einem offenen System unter partieller Belüftung gearbeitet. Bei der Belüftung muss darauf geachtet werden, dass das Phosgen immer im Überschuss vorliegt. Dies geschieht entweder, indem die Salzsäure selektiv entfernt und gleichzeitig das überschüssige Phosgen und etwas HCl zurückgehalten werden, oder indem auch das Phosgen mit entlüftet und dann wieder rückgeführt wird. Die Temperatur liegt vorteilhaft im Bereich von 20 bis 150°C und vorzugsweise im Bereich von 25 bis 80°C, wobei der Druck vorzugsweise im Bereich von 6 bis 40 bar gewählt wird. Die Druck- und Temperaturbedingungen hängen von der Art des Alkohols und/oder des Polyols und des zugehörigen Chlorformiat ab, insbesondere vom kritischen Punkt und/oder Zersetzungspunkt.

[0009] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Phosgenierung unter Druck bestehen darin, dass a) Kühler bei tiefer Temperatur vermieden werden können, b) auf den Katalysator verzichtet werden kann und c) die Chlorformiate mit sehr wenigen oder keinen Nebenprodukten, wie Carbonaten und Chloriden, erhalten werden. Dies ermöglicht es, die Reinigung des erhaltenen Chlorformiat zu vermeiden, am Ende der Umsetzung einfach abtrennen zu können und die Kosten der Hilfsstoffe zu reduzieren, wobei es sich bei den Vorteilen ganz allgemein um die weiter oben in Zusammenhang mit dem Fehlen des Katalysators bereits diskutierten Vorteile handelt.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft zur Umwandlung von Alkoholen und/oder Polyolen

der Formel $R(OH)_n$ in Chlorformiate $R(OCOCl)_n$ eingesetzt, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet und R definiert ist als:

- eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls a) mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, b) mit einer oder mehreren Nitrogruppen oder c) mit mindestens einer Gruppe Alkyloxy, Aryl (vorzugsweise Phenyl), Aryloxy oder Arylthio substituiert ist, wobei jede dieser Gruppen unsubstituiert vorliegt oder substituiert ist;
- eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Polyoxyalkylengruppe, die gegebenenfalls mit den oben angegebenen Substituenten substituiert ist, mit einer Molmasse im Bereich von 200 bis 6000 (wobei die Alkohole flüssig sein oder unter den Reaktionsbedingungen gelöst werden müssen);
- eine cycloaliphatische Gruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, die ausgewählt sind unter: a) Halogenatomen, b) Alkyl- oder Haloalkylgruppen, c) Nitrogruppen und d) Arylgruppen (vorzugsweise Phenyl), Aryloxygruppen oder Arylthiogruppen, die selbst wiederum substituiert oder unsubstituiert vorliegen können;
- eine aromatische carbocyclische Gruppe, die unsubstituiert vorliegt oder mit einem oder mehreren Substituenten substituiert ist, die unter den Halogenatomen, Alkyl- oder Haloalkylgruppen (vorzugsweise CF_3) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (beispielsweise C_{2-6} -Alkenylgruppen, C_{3-8} -Cycloalkylgruppen, C_{4-10} -Cycloalkylalkylgruppen, C_{7-10} -Aralkylgruppen, C_{7-10} -Aralkoxygruppen), Alkylthio- oder Haloalkylthiogruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl- oder Haloalkylsulfinylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl- oder Haloalkylsulfonylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkyloxy- oder Haloalkyloxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen, Arylthiogruppen oder Aryloxygruppen oder der Nitrogruppe ausgewählt sind;
- eine aromatische oder nicht aromatische, 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthält, die unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählt sind, und die unsubstituiert vorliegt oder mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein kann, die unter den Halogenatomen, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkyloxy, Haloalkyloxy, Aryl, Arylthio, Aryloxy ausgewählt sind, und/oder gegebenenfalls mit einem aromatischen Carbocyclus kondensiert sein kann, der selbst substituiert oder unsubstituiert vorliegt.

[0011] Wenn Arylgruppen (oder deren Derivate, wie Aryloxy, Arylthio) oder aromatische Carbocyclen genannt werden, ist ganz allgemein zu beachten, dass diese Substituenten tragen können, die unter den Halogenatomen, Alkylgruppen, Halogenalkylgruppen, Alkyloxygruppen, Haloalkyloxygruppen, Alkylthiogruppen, Haloalkylthiogruppen, Alkylsulfinylgruppen, Haloalkylsulfinylgruppen, Alkylsulfonylgruppen, Haloalkylsulfonylgruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen, Arylthiogruppen und der Nitrogruppe ausgewählt sind, auch wenn dies an den Stellen, an denen diese Gruppen erwähnt werden, nicht explizit beschrieben ist, um die vorliegende Beschreibung kürzer abfassen zu können.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch für die Umwandlung von Gemischen von einwertigen Alkoholen und/oder Gemischen von einwertigen Alkoholen und Polyolen in die entsprechenden Chlorformiate geeignet.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass der Druck auch dazu verwendet wird, die Abtrennung der Salzsäure von dem Phosgen in einer außerhalb des Reaktors liegenden Kolonne zu erleichtern, ohne dass Kühler bei niedriger Temperatur eingesetzt werden müssen, die, wie bereits gezeigt, die Quelle für den Verlust von $COCl_2$ sind. Die Trennung wird im Vergleich mit den bekannten Verfahren folglich einfacher und daher ökonomischer und führt zu einfach rückführbarem Phosgen und reiner Salzsäure.

[0014] Die folgenden Beispiele sind zur Erläuterung der Erfindung angegeben, schränken sie jedoch in keiner Weise ein.

Verfahren zur Herstellung von Chlorformiaten durch Phosgenierung von einwertigen Alkoholen unter Druck

[0015] Die Beispiele zeigen die Vorteile, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbunden sind, wobei das Verfahren durch zweidimensionale NMR-Analyse mit Feldgradienten überwacht wird. Es erfolgt auch eine kinetische Verlaufskontrolle.

[0016] Die NMR-Analysen unter Druck werden an einem Spektrometer AMX 300 durchgeführt, das für das Proton bei 300 MHz arbeitet und mit einer Sonde QNP $^1H/^{13}C/^{19}F/^{31}P$ Gradient-z 5 mm ausgestattet ist. Die chemischen Verschiebungen (δ) der Protonen- und Kohlenstoffresonanzlinien sind in ppm, bezogen auf deuterier-

tes DMSO (^{13}C -NMR 39,5 ppm und ^1H -NMR 2,24 ppm) ausgedrückt. Für dieses und die folgenden Beispiele wurde ein Rohr aus monokristallinem Saphir verwendet, das einen äußeren bzw. inneren Durchmesser von 5 bzw. 4 mm besitzt.

[0017] In dieses Rohr wird der Alkohol eingebracht und es wird eine Kapillare mit deuteriertem DMSO eingeführt, um die Feld/Frequenz-Kopplung zu gewährleisten. Der Kopf aus Titan wird an dem Rohr angebracht, das anschließend in ein Trockeneis/Aceton-Bad (-78°C) eingetaucht wird, um das Phosgen (zugeführt über ein Ventil, das sich oben am Kopf des Rohrs befindet) zu kondensieren. Das Medium wird auf Raumtemperatur zurückkommen gelassen (etwa 15 min), bevor die NMR-Messungen durchgeführt werden.

Beispiel 1 Phosgenierung von Benzylalkohol

[0018] In das Rohr werden gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Vorgehensweise 98,4 mg (0,89 mmol) Alkohol und 302,3 mg (3,05 mmol) Phosgen (Molverhältnis Phosgen/Alkohol von 3,4) eingebracht. Das Phosgen dient auch als Lösungsmittel.

[0019] Neben dem Phosgen wurden die folgenden drei Verbindungen charakterisiert: Der Alkohol, das Chlorformiat und Benzylchlorid.

[0020] Es hat sich dagegen kein Benzylcarbonat gebildet. Neben der Tatsache, dass das Chlorformiat unter guten Bedingungen gebildet wird, sind daraus die beiden weiteren Vorteile des Verfahrens ersichtlich, die darauf beruhen, dass die Bildung von Carbonaten und Chloriden vermieden oder beschränkt werden kann.

[0021] Die NMR-Peaks der CH_2 -Protonen der drei oben genannten Produkte sind deutlich getrennt und identifizierbar. Die Intensität dieser charakteristischen Signale wird zeitlich verfolgt. Die Untersuchung erfolgt bei 300°K und ab den ersten Spektren ist festzuhalten, dass der Umwandlungsgrad des Benzylalkohols hoch ist: über 90% (siehe nachstehende Tabelle). Die Ergebnisse zeigen, dass sich schnell und hauptsächlich das Chlorformiat bildet.

		molare Anteile %	
Zeit (min)	Benzylalkohol	Chlorformiat	Benzylchlorid
0*	7	92	1
5	6	93	1
17	3	95	2
53	1	96	3
80	<1	97	3

die Zeit $t = 0$ entspricht dem Ende der Aufzeichnung des ersten Protonenspektrums

Verfahren zur Herstellung von Chlorformiaten durch Phosgenierung von Diolen unter Druck

[0022] Die NMR-Analysen unter Druck werden an einem Spektrometer AMX 300 durchgeführt, das für das Proton bei 300 MHz arbeitet und mit einer Sonde QNP $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$ Gradient-z 5 mm ausgestattet ist. Die chemischen Verschiebungen (δ) der Protonen- und Kohlenstoffresonanzlinien sind in ppm, bezogen auf deuteriertes DMSO (^{13}C -NMR 39,5 ppm und ^1H -NMR 2,24 ppm) ausgedrückt. In diesem und den folgenden Beispielen besitzt das Rohr aus monokristallinem Saphir einen äußeren bzw. inneren Durchmesser von 5 bzw. 4 mm.

[0023] Das Polyol wird in dieses Rohr eingebracht und es wird eine Kapillare mit deuteriertem DMSO eingeführt, um die Feld/Frequenz-Kopplung zu gewährleisten. Der Kopf aus Titan wird an dem Rohr angebracht, das anschließend in ein Trockeneis/Aceton-Bad (-78°C) eingetaucht wird, um das Phosgen (zugeführt über ein Ventil, das sich oben am Kopf des Rohrs befindet) zu kondensieren. Das Medium wird auf Raumtemperatur zurückkommen gelassen (etwa 15 min), bevor die NMR-Messungen durchgeführt werden.

Beispiel 2 Phosgenierung von Ethylenglykol unter Druck

[0024] Nach der oben beschriebenen allgemeinen Vorgehensweise werden in das Rohr 105,1 mg (1,69 mmol) Ethylen und 1006 mg (10,2 mmol) Phosgen (Molverhältnis Phosgen/Glykol = 6) gegeben. Das Phosgen dient auch als Lösungsmittel.

[0025] Die Umsetzung bei 300°K wird durch Protonen-NMR verfolgt und die Phosgenierungsprodukte werden durch ein- und zweidimensionale ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse identifiziert.

[0026] Nach etwa 20-minütiger Umsetzung bei 300°K (Zeitspanne zwischen dem Ende der Präparation des Rohrs und der ersten ^1H -NMR-Analyse) beobachtet man 62 Mol-% Dichlorformiat (1), 14 Mol-% Carbonat (2) und 13 Mol-% Produkt (3) = $\text{ClCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$. Es wird kein Ethylenglykol nachgewiesen. Die Struktur der gebildeten Produkte wird durch eine Analyse Gaschromatographie/Infrarot/Massenspektrometrie bestätigt.

[0027] Die Ergebnisse zeigen, dass sich schnell und hauptsächlich das Dichlorformiat bildet.

	molare Mengen %		
Zeit (min)	(1)	(2)	(3)
20	62	14	23
38	66	18	16
100	70	20	9
163	71	23	5
355	70	27	2

Beispiel 3 Phosgenierung eines Polyethylenglykol (PEG) unter Druck

[0028] In das Rohr werden gemäß der oben beschriebenen, allgemeinen Vorgehensweise 113,8 mg (0,28 mmol) Polyethylenglykol und 576,6 mg (5,82 mmol) Phosgen entsprechend einem Molverhältnis Phosgen/PEG von 20,8 eingeführt. Das Phosgen dient auch als Lösungsmittel.

[0029] Das gewählte Polyethylenglykol (PEG) besitzt eine Masse von etwa 400.

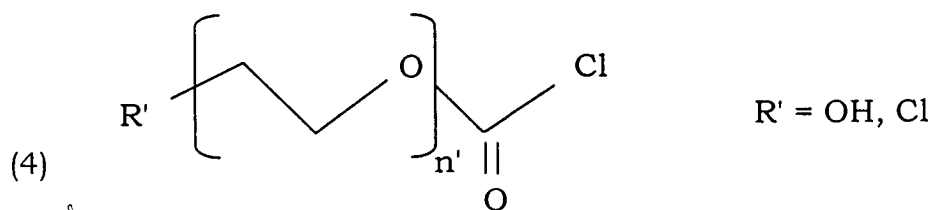
[0030] Nach etwa 20-minütiger Umsetzung bei 300°K (zwischen dem Ende der Präparation des Rohrs und der ersten Protonen-NMR-Analyse) sind 4 Peaks zu beobachten:

- 1 Peak bei 3,59 ppm, der den "zentralen" OCH_2 -Protonen des PEG entspricht,
- 1 Peak bei 3,71 ppm mit einer Intensität von 2,
- 1 Peak bei 4,39 ppm mit einer Intensität von 2, und
- 1 breiter Peak bei etwa 4,8 mit einer Intensität von 1.

[0031] Das Spektrum verändert sich bei 300°K während 3 Stunden nicht. Anschließend wurde etwa 1 Stunde auf 373°K erwärmt, wobei immer noch das gleiche Spektrum erhalten wurde.

[0032] Es kann angenommen werden, dass vorliegt:

- entweder das Produkt (4) wahrscheinlich mit $\text{R}' = \text{OH}$, wobei jedoch $\text{R}' = \text{Cl}$ nicht ausgeschlossen werden kann.



- oder ein äquimolares Gemisch von PEG und "Dichlorformiat".

[0033] Die erste Hypothese scheint die wahrscheinlichste zu sein. Die Struktur der gebildeten Produkte konnte mit einer Gaschromatographie/Infrarot/Massenspektrometrie-Analyse nicht bestätigt werden: Die Verbindungen besitzen eine zu große Masse.

Verfahren zur Herstellung von Chlorformiaten durch Phosgenierung von aromatischen Alkoholen unter Druck

[0034] Die NMR-Analysen unter Druck werden an einem Spektrometer AMX 300 durchgeführt, das für das Proton bei 300 MHz arbeitet und mit einer Sonde QNP $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$ Gradient-z 5 mm ausgestattet ist. Die chemischen Verschiebungen (δ) der Protonen- und Kohlenstoffresonanzlinien sind in ppm, bezogen auf deuteriertes DMSO (^{13}C -NMR 39,5 ppm und ^1H -NMR 2,24 ppm) ausgedrückt. Für dieses und die folgenden Beispiele wird ein Rohr aus monokristallinem Saphir verwendet, das einen äußeren bzw. inneren Durchmesser von 5 bzw. 4 mm besitzt.

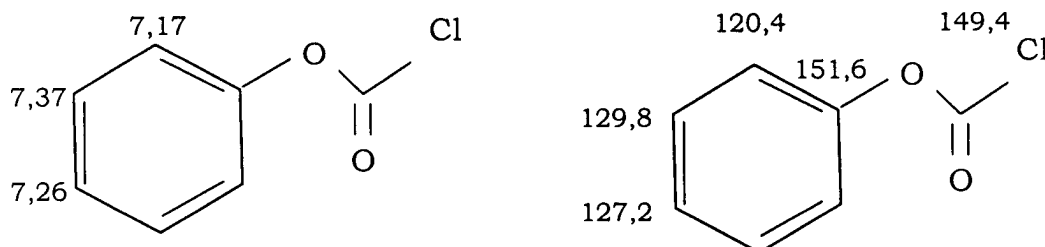
[0035] In dieses Rohr wird der Alkohol eingebracht und es wird eine Kapillare mit deuteriertem DMSO eingeführt, um die Feld/Frequenz-Kopplung zu gewährleisten. Der Kopf aus Titan wird an dem Rohr angebracht, das anschließend in ein Trockeneis/Aceton-Bad (-78°C) eingetaucht wird, um das Phosgen (zugeführt über ein Ventil, das sich oben am Kopf des Rohrs befindet) zu kondensieren. Das Medium wird auf Raumtemperatur zurückkommen gelassen (etwa 15 min), bevor die NMR-Messungen durchgeführt werden.

Beispiel 4 Phosgenierung von Phenol unter Druck

[0036] In das Rohr werden gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Vorgehensweise 43 mg (0,45 mmol) Phenol und 783 mg (7,9 mmol) Phosgen (Molverhältnis Phosgen/Phenol = 18) eingeführt. Das Phosgen dient auch als Lösungsmittel.

[0037] Das Saphirrohr wurde in einem Bad aus Siliconöl etwa 10 h auf 403°K (130°C) und dann 7 h auf 413°K (140°C) erwärmt.

[0038] Nach Erwärmen auf 413°K können im Protonen- und Kohlenstoff-NMR Peaks mit geringer Intensität beobachtet werden, die mit der Gegenwart von Phenylchlorformiat kompatibel sind (die chemischen Verschiebungen der Protonen- und ^{13}C -Resonanzlinien werden nachfolgend für ein Produkt mit einer geschätzten molaren Reinheit über 98% angegeben):



Beispiel 5 Phosgenierung von 2-Naphthol unter Druck

[0039] In das Rohr werden nach dem oben beschriebenen allgemeinen Verfahren 31 mg (0,21 mmol) 2-Naphthol und 537 mg (5,4 mmol) Phosgen, entsprechend einem Molverhältnis Phosgen/Naphthol von 26, und 688 mg (6,1 mmol) Chlorbenzol gegeben.

[0040] Das 2-Naphthol ist bei 300°K in dem Chlorbenzol vollständig löslich. Bei 300°K ist keinerlei Reaktion des 2-Naphthol nachzuweisen. Nach 5 h bei 393°K treten NMR-Signale mit geringer Intensität auf, die nicht identifiziert werden konnten, die jedoch mit der Gegenwart des 2-Naphthylchlorformiat kompatibel sind.

Verfahren zur Herstellung von Chlorformiaten durch Phosgenierung in einem 2-l-Autoklaven unter Druck

Beispiel 6 Herstellung von n-Octylchlorformiat

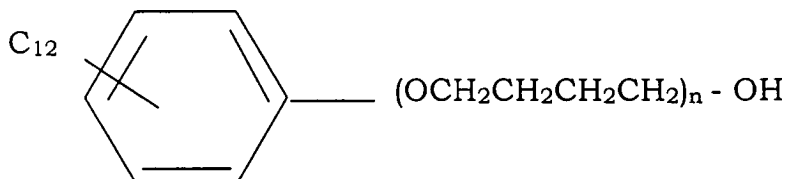
[0041] In einen Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 2 l, der vorab getrocknet wurde und mit einem Kondensator, der mit einem Glykol-Wasser-Gemisch von -15°C gespeist wird, und einem System zur Druckeinstellung ausgestattet ist, werden 890 g Monochlorbenzol und anschließend 594 g (6 mol) flüssiges Phosgen zugeführt, indem der Reaktor abgekühlt wird. Dann werden schnell 130 g (1 mol) n-Octanol zugegeben und das Belüftungsventil wird geschlossen. Das Reaktionsmedium wird auf 50°C erwärmt. Der erreichte relative

Druck beträgt 3,2 bar. Man führt Argon zu, um einen relativen Druck von 11,5 bar einzustellen, worauf das Reaktionsgemisch 1 h bei 50°C gehalten wird. Die Druckeinstellung erfolgt auf 11,2 bar (relativ) ohne nochmalige Argonzufuhr. Das Reaktionsmedium wird dann auf etwa 20°C abgekühlt und dekomprimiert.

[0042] Die Analyse des Reaktionsmediums mit $^1\text{H-NMR}$ zeigt, dass sich das n-Octylchlorformiat gebildet hat und dass weder restlicher Alkohol noch Ether oder Carbonat nachzuweisen sind. Durch chromatographische Analyse in der Gasphase wird ein Gehalt von 0,3 Mol-% 1-Chlor-octan, d. h. eine geschätzte Reinheit des n-Octylformiat von 99,7% ermittelt.

Beispiel 7 Herstellung des Chlorformiat eines hochsiedenden Alkohols

[0043] In dem vorliegenden Beispiel wird der Polyoxybutylenalkohol 1616 (POBA) der Firma DOW CHEMICAL mit einer mittleren Molmasse von 1400 der folgenden Formel phosgeniert:



[0044] In den 2-l-Autoklaven, der wie in Beispiel 7 beschrieben ausgestattet ist und getrocknet wurde, wird das Monochlorbenzol (500 g) vorgelegt, worauf 141 g Phosgen (1,42 mol) zugeführt werden, indem das Reaktionsmedium mit Wasser gekühlt wird. Dann führt man über eine Pumpe 200 g Polyoxybutylenalkohol (0,143 mol) in Form einer Lösung in 400 g Monochlorbenzol zu und verschließt den Autoklaven luftdicht. Das Reaktionsmedium wird auf 60°C erwärmt. Der relative Druck erreicht 10 bar. Dann wird der relative Druck durch Einleiten von Argon unter Druck auf 11,5 bar erhöht. Man hält diese Bedingungen 4 Stunden. Die Einstellung des relativen Drucks erfolgt auf 11,2 bar. Man kühlt auf Umgebungstemperatur ab, wobei der relative Druck nun 8,8 bar beträgt, und dekomprimiert das Reaktionsmedium. Bei einer theoretischen Masse von 1232,1 g fallen 1214 g an.

[0045] Eine Verlaufskontrolle mit NMR ist nicht möglich. Die Ausbeute der Synthese wird durch quantitative Ermittlung des Phosgengehalts und des Gehalts an hydrolysierbarem Chlor an einem aliquoten Teil des Reaktionsmediums bestimmt.

[0046] Nach Belüften und Konzentrieren beträgt der Gehalt an hydrolysierbarem Chlor 3,58%, der Phosgengehalt beträgt 4,46%, wobei dies 0,126 mol Chlorformiat entspricht.

[0047] Die Chlorformiat-Ausbeute des Polyoxybutylenalkohols ist 88%. Identifizierung mit Infrarot: Gegenwart der CO-Bande bei 1781 cm^{-1} .

[0048] Das erhaltene Produkt besitzt eine Farbe, die mit der Farbe des anfänglich eingesetzten Alkohols vergleichbar ist.

Beispiel 8 Herstellung des Chlorformiat von 2-Perfluorhexyl-ethyl

[0049] In den 2-l-Autoklaven, der wie oben behandelt wurde und ausgestattet ist, werden 600 ml Monochlorbenzol und 85 g Phosgen eingeführt, wobei der Reaktor abgekühlt wird.

[0050] Der Reaktor wird geschlossen und auf 0°C abgekühlt, worauf 50 g 2-Perfluorhexylethanol unter Unterdruck zugegeben werden. Man führt Stickstoff zu, um einen absoluten Druck von 12 bar einzustellen, worauf das Reaktionsmedium 2 h auf 75°C erwärmt wird, wobei weiterhin der Druck reguliert wird.

[0051] Dann wird der Reaktor dekomprimiert; das Reaktionsmedium wird unter vermindertem Druck destilliert, um das Monochlorbenzol zu entfernen. Man erhält 30,5 g Konzentrat, das ein Gemisch von 80 g 2-Perfluorhexylethyl-chlorformiat und 20 g 2-Diperfluorhexylethylcarbonat enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosgenierung von einwertigen Alkoholen und/oder Polyolen zur Herstellung der entsprechenden Chlorformiate, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Alkohol und/oder das Polyol in Gegenwart oder

Abwesenheit eines Lösungsmittels mit der 3- bis 30-fachen Molmenge Phosgen, bezogen auf jede Hydroxygruppe, bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200°C und unter einem Druck von 2 bis 60 bar ohne Katalysator umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem offenen System unter teilweiser Entgasung gearbeitet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Bereich von 20 bis 150°C liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Bereich von 6 bis 40 bar liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkohol und/oder Polyol der Formel $R(OH)_n$ in das Chlorformiat $R(OCOCl)_n$ umgewandelt wird, wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet und R definiert ist als:

- eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls a) mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, b) mit einer oder mehreren Nitrogruppen oder c) mit mindestens einer Gruppe Alkyloxy, Aryl, Aryloxy oder Arylthio substituiert ist, wobei jede dieser Gruppen unsubstituiert vorliegt oder substituiert ist;
- eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Polyoxyalkylengruppe, die gegebenenfalls mit den oben angegebenen Substituenten substituiert ist, mit einer Molmasse im Bereich von 200 bis 6000 (wobei die Alkohole flüssig sein oder unter den Reaktionsbedingungen gelöst werden müssen);
- eine cycloaliphatische Gruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten trägt, die ausgewählt sind unter: a) Halogenatomen, b) Alkyl- oder Haloalkylgruppen, c) Nitrogruppen und d) Arylgruppen, Aryloxygruppen oder Arylthiogruppen, die selbst wiederum substituiert oder unsubstituiert vorliegen können;
- eine aromatische carbocyclische Gruppe, die unsubstituiert vorliegt oder mit einem oder mehreren Substituenten substituiert ist, die unter den Halogenatomen, Alkyl- oder Haloalkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, C_{2-6} -Alkenylgruppen, C_{3-8} -Cycloalkylgruppen, C_{4-10} -Cycloalkylalkylgruppen, C_{7-10} -Aralkylgruppen, C_{7-10} -Aralkoxygruppen, Alkylthio- oder Haloalkylthiogruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfinyl- oder Haloalkylsulfinylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylsulfonyl- oder Haloalkylsulfonylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkyloxy- oder Haloalkyloxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen, Arylthiogruppen oder Aryloxygruppen oder der Nitrogruppe ausgewählt sind;
- eine aromatische oder nicht aromatische, 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthält, die unter Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ausgewählt sind, und die unsubstituiert vorliegt oder mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sein kann, die unter den Halogenatomen, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkyloxy, Haloalkyloxy, Aryl, Arylthio, Aryloxy ausgewählt sind, und/oder gegebenenfalls mit einem aromatischen Carbocyclus kondensiert sein kann, der selbst substituiert oder unsubstituiert vorliegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch von einwertigen Alkoholen in die Chlorformiate umgewandelt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch von einwertigen Alkoholen und Polyolen in die Chlorformiate umgewandelt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1: Phosgenierung von Isopropanol unter Druck

