



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 344

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 39/367
C 07 C 37/62

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2431 417 (22) 09.09.82 (44) 02.05.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA, DD
(72) GEYER, UDO, DIPL.-CHEM.; TIMM, DIETER, DIPL.-CHEM.; BOEHNKE, ISOLDE, DD;

(54) VERFAHREN ZUR BROMIERUNG VON DIANEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bromierten Dianen sowie von Gemischen bromierter Diane und deren Dianen durch Bromierung von Dian. Die Bromierungsprodukte dienen als Flammenschutzmittel für Fasern und Kunststoffe. ErfindungsgemäÙ wird die Bromierung von Dianen bei 253 bis 373 K in der Weise ausgeführt, daÙ man die Bromierung in Lösungsmittelgemischen aus Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Wasser vornimmt, das erhaltene Reaktionsgemisch unter 303 K abkühlt, das Bromierungsprodukt abtrennt, mit dem im Lösungsmittelgemisch verwendeten Kohlenwasserstoff und anschließend mit Wasser wäscht und dann trocknet.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 25.8.82

LP 8267

Titel der Erfindung

Verfahren zur Bromierung von Dianen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bromierung von Dianen. Die Bromierungsprodukte dienen als Flammenschutzmittel für Fasern und Kunststoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, statistische Gemische halogenierter Bisphenole mit halogenfreien Bisphenolen durch Halogenierung von Bisphenolen in Suspension in der zwei- bis fünffachen Gewichtsmenge eines halogenhaltigen Kohlenwasserstoffs mit Brom und/oder Chlor herzustellen (DE-OS 2520317). Nachteilig dabei ist, daß bei dem Verfahren jedoch hohe Halogenverluste auftreten, denn die für die Bromierung erforderlichen Mengen an Brom berechnen sich aus der im Endprodukt gewünschten stöchiometrischen Gewichtsmenge

an Brom einschließlich 10 Ma.-% dieser Menge, welche durch Verluste während der Reaktion verloren gehen. Bei dem ebenfalls vorgeschlagenen Gasphasenverfahren sind die Bromverluste noch höher.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von bromierten Dianen und von Gemischen bromierter Diane mit Dianen mit verbesserter Ökonomie zu entwickeln.

Wesen der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von bromierten Dianen und von Gemischen bromierter Diane mit Dianen zu entwickeln, bei dem die Bromverluste gering sind.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Bromierung von Dianen bei 253 bis 373 K erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Bromierung in Lösungsmittelgemischen aus Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von Oxydationsmitteln, ausführt, das erhaltene Reaktionsgemisch unter 303 K abkühlt, das Bromierungsprodukt abtrennt, mit dem im Lösungsmittelgemisch verwendeten Kohlenwasserstoff und anschließend mit Wasser wäscht und dann trocknet.

Als Einsatzprodukt sind technisch reine Diane sowie technisch reines Brom geeignet. Während der Bromierung gebildeter Bromwasserstoff kann durch Oxydationsmittel, z. B. Chlor, in Brom umgewandelt und zur weiteren Bromierung genutzt werden. Als Kohlenwasserstoffe im Lösungsmittelgemisch können Aromaten, Aliphaten, Cycloaliphaten und deren Gemische, als Halogenkohlenwasserstoffe definierte Verbindungen oder deren Gemische verwendet werden. Bevorzugt werden n-Heptan, Cyclohexan, Benzinfraktionen, Toluol

bzw. Methylenchlorid, Trichlorethylen, Tetrachlorethan eingesetzt. Für niederbromierte Diane sind besonders gesättigte Kohlenwasserstoffe geeignet. Die Lösungsmittel können nach üblicher Behandlung, wie z. B. Destillation oder Alkaliwäsche zu weiteren Bromierungen eingesetzt werden. Das Volumenverhältnis der organischen Lösungsmittelanteile zu Wasser beträgt 1 zu 3 bis 3 zu 1, vorzugsweise 1 zu 1 bis 1 zu 2, das des Kohlenwasserstoffes zum Halogenkohlenwasserstoff 1 zu 10 bis 10 zu 1, vorzugsweise 1 zu 5 bis 5 zu 1. Die Reaktionstemperatur kann je nach verwendetem Lösungsmittelgemisch gewählt werden. Die Bromierung kann dabei unter Kühlen oder bis zur Rückflußtemperatur der Lösung vorgenommen werden. Das feste Bromierungsprodukt wird nach Abkühlen der Reaktionslösung abgesaugt und vorteilhaft mit dem im Lösungsmittelgemisch verwendeten Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch, dann mit Wasser neutral gewaschen und entweder im Vakuum oder unter Normaldruck bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis zu 373 K getrocknet, wobei der Schmelzpunkt des Produktes zu beachten ist. Das Verfahren ist zur Herstellung von Bromierungsprodukten geeignet, die einen Bromgehalt unter dem des Monobromdians bis zu dem des Tetrabromdians haben können.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einer gut gerührten Mischung von 175 g Dian (2,2 -Bis (4-hydroxyphenyl)-propan), 150 ml Cyclohexan, 150 ml Methylenchlorid und 400 ml Wasser wurden 458 g Brom so zugegeben, daß eine Reaktionstemperatur von 316 K nicht überschritten wurde. Nach Beenden der Bromzugabe wurde die Reaktionslösung auf 283 K abgekühlt. Das kristalline Bromierungsprodukt wurde abgesaugt, mit 100 ml Cyclohexan

und dann mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurden 397 g an weißem Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 420 - 438 K und einer Farbzahl von 30 erhalten. Das Bromierungsprodukt enthielt nach Analyse durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie 0,3 Ma.-% Monobromdian, 5 Ma.-% Dibromdian, 18 Ma.-% Tribromdian, 76,7 Ma.-% Tetrabromdian. Daraus ergibt sich eine Produktausbeute von 98,4 %, bezogen auf Dian und von 98,1 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 175 g Dian mit 242 g Brom in einer Mischung von 100 ml Methylcyclohexan, 200 ml Methylenchlorid und 500 ml Wasser umgesetzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 293 K und Produktwäsche mit 150 ml Methylcyclohexan und mit Wasser wurden 289,5 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 313 - 320 K und einer Farbzahl von 30 erhalten. Das Produkt enthielt 2 Ma.-% Dian, 7,5 Ma.-% Monobromdian, 73,4 Ma.-% Dibromdian, 16,5 Ma.-% Tribromdian, 0,6 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 97,5 %, bezogen auf Dian und 98,2 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 176 g Dian mit 486 g Brom in einer Mischung von 150 ml Cyclohexan, 150 ml Methylenchlorid und 600 ml Wasser umgesetzt. Das Bromierungsprodukt wurde mit 150 ml Cyclohexan und mit Wasser gewaschen. Es wurden 408 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 449 - 451 K und einer Farbzahl von 10 erhalten. Das Produkt enthielt 2,8 Ma.-% Tribromdian und 97,2 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 98,6 %, bezogen

auf Dian und 98,5 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 178 g Dian mit 380 g Brom in einer Mischung von 50 ml Toluol, 200 ml Methylenchlorid und 400 ml Wasser umgesetzt. Das Bromierungsprodukt wurde mit 100 ml Toluol und mit Wasser gewaschen. Es wurden 356 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 358 - 371 K und einer Farbzahl von 20 erhalten. Das Produkt enthielt 1,6 Ma.-% Monobromdian, 26,8 Ma.-% Dibromdian, 21,9 Ma.-% Tribromdian, 49,7 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 95,8 %, bezogen auf Dian und 97,5 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 175 g Dian mit 500 g Brom in 150 ml Toluol, 150 ml Methylenchlorid und 500 ml Wasser umgesetzt. Das Bromierungsprodukt wurde mit 100 ml Toluol und mit Wasser gewaschen. Es wurden 410 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 450 - 452 K und einer Farbzahl von 10 erhalten. Das Produkt enthielt 1,9 Ma.-% Tribromdian und 98,1 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 96,7 %, bezogen auf Dian und 96,0 %, bezogen auf Brom.

Das beim Absaugen des Bromierungsproduktes erhaltene Filtrat wurde in organische und wässrige Phase getrennt. Die organische Phase wurde nach Ergänzung mit frischem Toluol und Methylenchlorid für einen weiteren Bromierungsansatz unter obigen Bedingungen verwendet, wobei die erforderliche Menge Wasser aus dem Waschwasser entnommen wurde. Nach mehrmaliger Lösungsmittelrückführung wurden auch noch im 34. Bromierungsansatz 408 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 450 - 451 K und einer Farbzahl von 30 erhalten. Das

Produkt enthielt 2,5 Ma.-% Tribromdian und 97,1 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 96,2 %, bezogen auf Dian und 95,8 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden 187 g Dian mit 98 g Brom in einer Mischung von 150 ml Petrolether, 150 ml Trichloräthylen und 600 ml Wasser bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 333 K umgesetzt. Das Produkt wurde mit 150 ml Petrolether und mit Wasser gewaschen. Es wurden 230,5 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 311 - 315 K und einer Farbzahl von 40 erhalten. Das Produkt enthielt 50,64 Ma.-% Dian, 3,12 Ma.-% Monobromdian, 37,17 Ma.-% Dibromdian, 7,39 Ma.-% Tribromdian, 1,68 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 97,3 %, bezogen auf Dian und 98,7 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurden 175 g Dian mit 500 g Brom in einer Mischung von 250 ml Petrolether, 50 ml Tetrachlorethan und 400 ml Wasser bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 333 K umgesetzt. Das Produkt wurde mit 100 ml Petrolether und mit Wasser gewaschen. Es wurden 415 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 448 - 450 K und einer Farbzahl von 25 erhalten. Das Produkt enthielt 4,1 Ma.-% Tribromdian und 95,9 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 98,2 %, bezogen auf Dian und 97,2 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 8

Analog Beispiel 1 wurden 173 g Dian mit 424 g Brom in einer Mischung von 100 ml Petrolether, 200 ml Methylenchlorid und 500 ml Wasser umgesetzt. Das Produkt wurde mit 150 ml Petrolether und mit Wasser gewaschen. Es wurden 379 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 408 - 414 K und einer Farbzahl von 50 erhalten. Das Produkt enthielt 0,5 Ma.-% Monobromdian, 11,5 Ma.-% Dibromdian, 21,2 Ma.-% Tribromdian, 66,8 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 98,2 %, bezogen auf Dian und 98,6 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 9

Analog Beispiel 1 wurden 178 g Dian mit 380 g Brom in einer Mischung von 150 g n-Heptan, 150 ml Methylenchlorid und 400 ml Wasser umgesetzt. Das Produkt wurde mit 200 ml n-Heptan und mit Wasser gewaschen. Es wurden 359 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 351 - 369 K und einer Farbzahl von 40 erhalten. Das Bromierungsprodukt enthielt 1,2 Ma.-% Monobromdian, 24,4 Ma.-% Dibromdian, 26,2 Ma.-% Tribromdian, 48,2 Ma.-% Tetrabromdian. Die Produktausbeute betrug 97,2 %, bezogen auf Dian und 97,8 %, bezogen auf Brom.

Beispiel 10

Zu einer gut gerührten Mischung von 172 g Dian, 150 ml Ligroin, 150 ml n-Butylbromid und 500 ml Wasser wurden insgesamt 120 g Brom bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 316 K gegeben. Dabei wurde so verfahren, daß nach Zugabe von 60 g Brom mit gleichzeitiger Zugabe von Chlor

begonnen wurde. Während der weiteren Bromierung wurden insgesamt 53 g Chlor in die Reaktionslösung eingeleitet. Nach Beenden der Halogenzugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 283 K abgekühlt. Das Bromierungsprodukt wurde abgesaugt, mit 100 ml Ligroin und dann mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurden 285 g Bromierungsprodukt mit einem Schmelzpunkt von 311 - 326 K und einer Farbzahl von 40 erhalten. Das Produkt enthielt 1,9 Ma.-% Dian, 8,2 Ma.-% Monobromdian, 71,5 Ma.-% Dibromdian, 18,2 Ma.-% Tribromdian, 0,2 Ma.-% Tetrabromdian und geringe Anteile von Chlor. Die Produktausbeute betrug 97,3 %, bezogen auf Dian und 97,9 %, bezogen auf Brom.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Bromierung von Dianen bei 253 bis 373 K, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bromierung in Lösungsmittelgemischen aus Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen und Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von Oxydationsmitteln, ausführt, das erhaltene Reaktionsgemisch unter 303 K abkühlt, das Bromierungsprodukt abtrennt, mit dem im Lösungsmittelgemisch verwendeten Kohlenwasserstoff und anschließend mit Wasser wäscht und dann trocknet.