



# PATENTSCHRIFT 148 217

## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 148 217 (44) 13.05.81 Int. Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 C 179/18  
(21) WP C 07 C / 218 008 (22) 21.12.79

- 
- (71) Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
- (72) Schulz, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Gartz, Jochen, Dipl.-Chem.; Weber, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Thümmeler, Wolfgang, DD
- (73) siehe (72)
- (74) Gerhard Henke, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau
- 

- (54) Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Oxalsäureperestern
- 

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Oxalsäureestern aus Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid. Ziel der Erfindung ist es, Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit peroxydischen Verbindungen, die eine Hydroxygruppe enthalten, zu bifunktionellen Oxalsäureperestern umzusetzen. Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Synthese von bifunktionellen Oxalsäureperestern aus Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid zu entwickeln. Das gelingt, indem man Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit organischen Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel  $R' - O - O - R - OH$ , in denen R einen Alkylen- und Cycloalkylenrest und R' einen Alkyl-, Aryl- und Cycloalkylrest darstellt, in einem unpolaren organischen Lösungsmittel bei Anwesenheit eines organischen Säureacceptors, vorzugsweise Pyridin, bei Temperaturen unter bis einschließlich 293 °K umsetzt und nach Rühren das Hydrochlorid und das Lösungsmittel in bekannter Weise entfernt. Die erfindungsmäßig hergestellten bifunktionellen Oxalsäureperester sind als Initiatoren für die Blockcopolymerisation und zur Herstellung nachvernetzter Hochpolymere geeignet.



210000

Anmelder:

VEB Chemische Werke Buna

Vertretungsbevollmächtigter:

Pat.-Ing.

Gerhard Henke

im Kombinat

VEB Chemische Werke Buna

4212 Schkopau

Titel der Erfindung

"Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Oxalsäureperestern"

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Oxalsäureperestern, die durch Umsetzung von Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit Peroxyalkanolen erhalten werden.

21.DEZ.1979\*831947

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit Alkanolen Monoalkyl-tert.-butylperoxyoxalate bei Anwesenheit von Pyridin bildet [P. D. Bartlett, J. amer. chem. Soc. 82 (1960), 1769; und 84 (1962), 3101].

Die Nachteile des Verfahrens bestehen darin, daß die entstehenden Monoalkyl-tert.-butylperoxyoxalate bei der Polymerisation keine aktiven Peroxidgruppen in das Polymer übertragen können. Außerdem lassen sich bei diesem Verfahren durch Vorlage des Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorids in einem Lösungsmittel und Zutropfen des Pyridin-Alkanolgemisches Zersetzungsreaktionen bei säureempfindlichen Alkanolen nicht ausschließen.

## Ziel der Erfindung

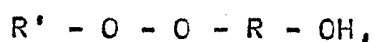
Ziel der Erfindung ist es, Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit peroxydischen Verbindungen, die eine Hydroxygruppe enthalten, zu bifunktionellen Oxalsäureperestern umzusetzen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Synthese von bifunktionellen Oxalsäureperestern aus Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid zu entwickeln.

- Die Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem man Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit organischen Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel



in denen R einen Alkylen- und Cycloalkylenrest und R' einen Alkyl-, Aryl- und Cycloalkylrest darstellt, in einem unpolaren organischen Lösungsmittel bei Anwesenheit eines organischen Säureacceptors, vorzugsweise Pyridin, bei Temperaturen unter bis einschließlich 293 °K umsetzt und nach Rühren das Hydrochlorid und das Lösungsmittel in bekannter Weise entfernt.

Nach dieser Synthese werden bifunktionelle Oxalsäureperester in 70 - 90 %iger Ausbeute erhalten.

Die erfindungsmäßig hergestellten bifunktionellen Oxalsäureperester sind als Initiatoren für die Blockcopolymerisation und zur Herstellung nachvernetzter Hochpolymere geeignet.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Zu einer Lösung von 1,40 Teilen Pyridin und 2,27 Teilen tert.-Butylperoxyethanol in 20 Teilen Pentan wurden innerhalb 20 min eine Lösung von 3,05 Teilen frisch hergestelltes Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid in 20 Teilen Pentan bei 273 °K gegeben.

Nach 20 min Rühren wurde Pyridinhydrochlorid abfiltriert, die Lösung mit 20 Teilen 5%iger Schwefelsäure gewaschen, danach mit 25 Teilen 3%iger Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt und die organische Schicht abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Danach wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel bei 273 °K abgedunstet; tert.-Butylperoxyethyl-tert.-butylperoxyoxalat blieb als schwach gelbliches Öl zurück. Das Peroxid zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, bei 263 °K ist es beständig.

Ausbeute: 4,16 g = 88,3 % d. Th.

### Beispiel 2

Eine Lösung von 4,2 Teilen Pyridin und 2,03 Teilen tert.-Butylperoxymethanol in 20 Teilen Pentan wurde tropfenweise unter Rühren bei 273 °K innerhalb von 20 min mit 3,05 Teilen Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid in 20 Teilen Pentan versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren bei 273 °K wurde filtriert, mit wenig

Pentan gewaschen und die Lösung 3 mal mit 50 Teilen Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Schicht mit Calciumchlorid bei 273 °K verblieben nach dem Eindunsten i. V. 3,67 Teile tert.-Butylperoxymethyl-tert.-butylperoxalat als gelbliches Öl, was einer Ausbeute von 73 % entspricht. Das Peroxid läßt sich bei niederen Temperaturen aufbewahren.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Oxalsäureperestern durch Umsetzung von Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit Alkanolen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxalsäure-tert.-butylperesterchlorid mit organischen Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel



in einem unpolaren organischen Lösungsmittel bei Anwesenheit eines organischen Säureacceptors, vorzugsweise Pyridin, bei Temperaturen unter bis einschließlich 293 °K umsetzt und nach Rühren das Hydrochlorid und das Lösungsmittel in bekannter Weise entfernt.

2. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Oxalsäureperestern nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß R einen Alkylen- und Cycloalkylenrest und R' einen Alkyl-, Aryl- und Cycloalkylrest darstellt.