



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **275 375 A3**

5(51) C 07 C 69/63

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 07 C / 311 866 6	(22)	30.12.87	(45)	24.01.90
(71)	VEB Berlin-Chemie, Glienicker Weg 125, Berlin, 1199, DD				
(72)	Blankenburg, Bernd, DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Dichloressigsäuremethylester				

(55) Dichloressigsäuremethylester, Herstellungsverfahren, Einstufenverfahren, Chloral, Methanol, Cyanid, pH-Wert, Natriumcarbonat-Zusatz

(57) Die Erfindung betrifft ein technisches Verfahren zur Herstellung von Dichloressigsäuremethylester in einem Einstufenverfahren durch Umsetzung von Chloral mit Methanol in Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumcyanid als Katalysator. Durch Einstellung des pH-Wertes oberhalb 7,0 mittels Natriumcarbonat kann der notwendige Cyanideinsatz verringert und die Ausbeute erhöht werden.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Dichloressigsäuremethylester durch Zugabe von Chloral zu einer Suspension von Natriumcarbonat in Methanol in Gegenwart von Cyanid als Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach Abklingen der exothermen Reaktion der pH-Wert auf 7,0 bis 7,3 eingestellt wird, worauf die Reaktion erneut einsetzt und die Umsetzung wie an sich bekannt zu Ende geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die pH-Einstellung durch Zugabe schwacher Alkalien, vorzugsweise Natriumcarbonat, erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Dichloressigsäuremethylester dient in der organischen Synthesechemie als Dichloracetylierungsmittel. Es findet z. B. Anwendung in der Endstufe der Chloramphenicolsynthese.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind verschiedene Methoden zur Herstellung des Dichloressigsäuremethylesters bekannt.

So kann reine Dichloressigsäure mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas oder konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt werden. Es ist jedoch aufwendig, reine Dichloressigsäure herzustellen.

Vorgeschlagen wurde auch die Behandlung eines Reaktionsgemisches aus Trichloressigsäure und Methanol zunächst mit Zink und dann mit Schwefelsäure (Schemjankin u. a., Journal of General Chemistry of the USSR, engl. Ausgabe, 24 [1954] 2045-48) oder die elektrolytische Reduktion von Trichloressigsäure (DE 848807) bzw. die Essigsäurechlorierung so zu steuern, daß etwa $\frac{2}{3}$ zu Dichloressigsäure umgesetzt werden und die entstandene Trichloressigsäure durch Kochen des Reaktionsgemisches mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren zu Chloroform abgebaut wird (DE 852997).

Diese Methoden sind sehr aufwendig und führen nur zu ungenügend reinen Produkten (Dichloressigsäure bzw. ihre Ester).

Die Umsetzung von Chloral unter Einfluß von Kaliumcyanid in molaren Mengen in alkoholischen Lösungen wurde von O. Wallach (A. 173 [1874] 288-302) sowie F. D. Chattaway und H. Irving (J. Chem. Soc. [London] 1929, 1038-48) beschrieben. Hierbei werden jedoch molare Mengen an Cyanwasserstoff frei, die beseitigt werden müssen.

Bei C. S. Sen, Sh. C. Cai und T. G. Li, Medicinskaja promyšlennost' 12 [1958] 10, 37-39, SSSR Moskva, wird eine direkte einstufige Estersynthese im Labormaßstab beschrieben. Danach wird zu einer Suspension von Natriumcarbonat in Methanol mit einem katalytischen Zusatz von Natriumcyanid in 10 bis 15 Minuten unter intensiver Kühlung des Reaktionsgemisches Chloral getropft. Die Esterausbeute liegt bei 70% d. Th., wenn auf je 100 Masseteile Chloral 4 Masseteile Kaliumcyanid eingesetzt werden.

Wenn im technischen Maßstab wegen ungenügender Wärmeabfuhr die Chloralzugabe nicht in der notwendig kurzen Zeit zu realisieren ist, sinkt die Ausbeute auf 60% d. Th. Nach DD 203044 können aber auch in derartigen technischen Verfahren und Anlagen bei verlängerter Reaktionszeit Ausbeuten von 70% d. Th. erreicht werden, wenn in der zweiten Hälfte der Reaktionszeit erneut Cyanid hinzugegeben wird. Der auf Chloral bezogene Natriumcyanideinsatz beträgt dann 7,43% (entsprechend 9,9% für den Kaliumcyanideinsatz). Unbefriedigend bei dieser Lösung ist der höhere Cyanideinsatz wie auch die Ausbeute von lediglich 70% d. Th.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein technisches Verfahren mit erhöhter Ausbeute bei verringertem Cyanideinsatz gegenüber DD 203044.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die Umsetzung weder vorzeitig zum endgültigen Stillstand kommt noch eines erneuten Cyanidzusatzes bedarf, um die Reaktion wiederaufleben zu lassen und somit zu einer höheren Ausbeute zu gelangen, das vielmehr auf einem ganz neuen Wege im höheren Maße zu diesem Vorteil gelangt. Es wurde gefunden, daß die in DD 203044 angegebene Ausbeute durch Halbierung der Ansatzgröße bei gleicher Reaktorgröße nahezu erreicht wird, ohne daß dazu eine erneute Cyanidzugabe notwendig ist.

Überraschenderweise ist die Ausbeute an Dichloressigsäuremethylester, bezogen auf den Chloraleinsatz, weiter bis auf 75% d. Th. zu steigern, wenn nach dem Abklingen der exothermen Reaktion der pH-Wert der Reaktionslösung auf 7,0 bis 7,3 eingestellt wird, wozu zweckmäßigerweise schwache Alkalien, vorzugsweise Natriumcarbonat, zugesetzt werden. Der Einsatz von mehr Natriumcarbonat bereits zu Beginn der Umsetzung vor der Zugabe des Chlorals führt nicht zu diesem positiven Ergebnis.

Erfindungsgemäß wird derart vorgegangen, daß Methanol, Natriumcarbonat und Natriumcyanid als Suspension vorgelegt werden. Eine geringe Menge Chloral (10% der Gesamteinsatzmenge) werden rasch hinzugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion erfolgt die Zugabe des restlichen Chlorals bei einer Temperatur zwischen 60°C und 65°C.

Nach dem Abklingen der Reaktion wird der pH-Wert auf 7,0 bis 7,3 eingestellt. Zu diesem Zweck werden schwache Alkalien, vorzugsweise Natriumcarbonat, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird sodann bis zum erneuten Absinken des pH-Wertes in den sauren Bereich und Absinken des Chloralgehaltes unter 0,1% am Rückfluß gehalten.

Nach dem Abkühlen wird zur Auflösung der Salze mit Wasser versetzt. Der sich als untere Phase abscheidende Ester wird abgetrennt und gewaschen.

Die Vorteile des neuen Verfahrens liegen in seiner einfachen Durchführbarkeit, seinem verringerten Cyanideinsatz und seiner höheren Ausbeute.

Ausführungsbeispiel

In einer 1000-l-Doppelmantel-Rührmaschine werden 250 l Methanol, 120 kg Natriumcarbonat und 9,5 kg Natriumcyanid als Suspension vorgelegt. An die Rührmaschine wird Kühlwasser mit einer maximalen Eingangstemperatur von 15°C angelegt. 20 l Chloral werden rasch hinzugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion erfolgt die Zugabe von 178,5 l Chloral in 75 Minuten (Gesamtchloralmenge 300 kg). Die Kühlwasserzufuhr ist dabei so zu regeln, daß die Reaktionstemperatur nicht über 65°C steigt.

Nach dem Abklingen der Reaktion wird dem Reaktionsgemisch soviel Natriumcarbonat hinzugesetzt (etwa 5 kg), daß der auf einen Wert unter 7 gesunkene pH-Wert auf 7,0 bis 7,3 angehoben wird. Nach der Natriumcarbonatzugabe ist das Reaktionsgemisch 10 Minuten am Rückfluß zu halten. Der Chlorgehalt beträgt 0,10%. Der pH-Wert gleitet wieder in den sauren Bereich.

Es wird abgekühlt und zur Auflösung der Salze mit 700 l Wasser versetzt. Der Ester scheidet sich unten ab, wird von der wäßrigen Phase getrennt und gewaschen. Die Ausbeute liegt bei 75% der Theorie, bezogen auf den Chloraleinsatz.