

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 298 502 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 31/30
C 07 C 29/70

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 326 539 5	(22)	13.03 89	(44)	27.02.92
(71)	siehe (73)				
(72)	Aster, Detlef, Dipl.-Ing., DE				
(73)	alpha-Tech GmbH, Technologie für Chemie und Umweltschutz, Wendenschloßstraße 108, O - 1170 Berlin, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung von kristallalkoholfreien Alkalimetall-Alkoxiden

(55) kristallalkoholfrei; Alkalimetall-Alkoxide; Alkalimetall; Alkohol; inertes Lösungsmittel; Temperatur
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallalkoholfreien Alkalimetall-Alkoxiden aus Alkalimetallen und Alkoholen. Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt in einem inerten Lösungsmittel, dessen Siedetemperatur oberhalb der Temperatur liegt, bei der der Kristallalkohol vom Alkoxid abgespalten wird. Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von kristallalkoholfreien Alkalimetall-Alkoxiden durch Umsetzung von Alkoholen mit Alkalimetallen in Gegenwart inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Alkalimetalls, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionspartner in inerten Lösungsmitteln verteilt werden, die einen Siedepunkt aufweisen, der bei oder oberhalb der Abspaltungstemperatur des Kristallalkohols des Alkoxids liegt, die Umsetzung unter solchen Reaktionsbedingungen durchgeführt wird, bei denen der Alkohol im Reaktionsgemisch vorwiegend dampfförmig vorliegt und die Temperatur des Gemisches während oder am Ende der Reaktion auf oder über die Abspaltungstemperatur des Kristallalkohols eingestellt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung oberhalb des Siedepunktes des Alkohols und oberhalb des Schmelzpunktes des Alkalimetalls erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung bei oder oberhalb der Abspaltungstemperatur des Kristallalkohols vom Alkoxid erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 160°C und 200°C durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung unter Normaldruck durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung unter einem Druck von bis zu 0,5 MPa erfolgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetall zunächst im inerten Lösungsmittel geschmolzen und dispergiert und anschließend zu der flüssig/flüssig-Dispersion der Alkohol oder ein Alkohol-Lösungsmittelgemisch langsam zugegeben wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Alkohol in stöchiometrischer Menge eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Alkohol in geringem stöchiometrischem Überschuß eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die während der Reaktion entweichenden Alkohol-Lösungsmittel-Dämpfe in einem Kondensator kontinuierlich abgeschieden und in das Reaktionsgefäß, vorzugsweise unterhalb der Oberfläche des Reaktionsgemisches, zurückgeführt werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß als inerte Lösungsmittel organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter den gegebenen Bedingungen gleich oder oberhalb 160°C, vorzugsweise n-Dekan, Pseudocumol, Dekalin, Paraffine, Dieselölfraktionen oder Ether verwendet werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkohole einwertige aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen sowohl geradkettiger als auch verzweigter Struktur, vorzugsweise tertiäre Alkohole, eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallalkoholfreien Alkalimetallalkoxiden zur Herstellung von Schutzgruppenreagenzien für die Peptidsynthese sowie für andere Anwendungsgebiete in der chemischen Industrie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Umsetzung von Alkoholen mit Alkalimetallen zu Alkoxiden (auch Alkoholate genannt) ist allgemein bekannt. Die Kettenlänge des Alkohols sowie dessen chemische Struktur haben einen entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der eintretenden Reaktion. Mit zunehmender Kettenlänge verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkohole. Primäre Alkohole reagieren am schnellsten, tertiäre Alkohole dagegen am langsamsten. S. VOLPE und G. TLUSTOS (Annali di Chimica 62 [1972] 399) wiesen darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von überschüssigem tertiärem Butanol mit Natrium bei Raumtemperatur nur etwa 1/66 der des Methanols beträgt. Der tertiäre Amylalkohol reagiert sogar noch langsamer. Inerte Verdünnungsmittel, wie z. B. Kohlenwasserstoffe oder Ether, verringern die Reaktionsgeschwindigkeit (Houben-Weyl IV/2 [1963], S. 7). Allerdings sind die unter diesen Bedingungen hergestellten Alkoxide mit 1 bis 3 Mol Kristallalkohol behaftet. Bei der Alkoholatherstellung werden pro Mol Alkoxid bis zu 3 Mol Alkohol als Kristallalkohol gebunden. Die herstellungsbedingte Kristallalkoholanlagerung führt dazu, daß das Alkoxid in vielen Lösungsmitteln unlöslich wird. Zudem wird bei dem Herstellungsprozeß die 4fache Menge an Alkohol benötigt. In nachfolgenden Reaktionsschritten ist dann dieser Kristallalkohol entweder nicht an der Reaktion beteiligt oder kann sogar zu unerwünschten Nebenreaktionen führen.

Nach einer bekannten Arbeitsweise (Houben-Weyl VI/2 [1963] S.8) kann kristallalkoholfreies Alkalimetallalkoxid hergestellt werden durch Zerstäuben des Alkalimetalls in siedendem Xylol. Nach dem Erkalten der Suspension wird zu dieser die berechnete Menge Alkohol im Gemisch mit Xylol langsam und unter Rühren zutropft. Nach diesem Verfahren gelingt jedoch nur die Herstellung von kristallalkoholfreien Alkoxiden von unverzweigten primären Alkoholen. Es versagt bei sekundären und tertiären Alkoholen, da deren Reaktivität gegenüber Alkalimetallen zu gering ist. Der zulaufende Alkohol würde schon nach kurzer Zeit nicht mehr vollständig abreagieren, sondern mit dem bereits entstandenen freien Alkoxid das unlösliche kristallalkoholhaltige Alkoxid bilden. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt nicht zu einer Lösung dieses Problems, weil infolge der Erweichung des Natriummetalls dieses zusammenklumpen und demzufolge die für eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit erforderliche große Oberfläche verloren gehen würde.

In einer anderen beschriebenen Verfahrensweise wird kristallalkoholfreies Alkoxid durch Übersichten von Natriumdraht mit Ether und Zutropfen der berechneten Menge absoluten Alkohols hergestellt. Nach etwa 24 Stunden ist die Reaktion beendet. Diese bekannten Verfahren sind besonders im technischen Maßstab schwer zu beherrschen. Außerdem muß das Alkalimetall zuvor in einer besonderen Stufe zerkleinert werden, was mit zusätzlichem Arbeitsaufwand verbunden ist.

Nach einer Vorschrift von S. M. ELVIAN und A. N. BOLSTAD (J. Am. Chem. Soc. 73 [1951] 1988) kann man Kalium-tert.-butylat direkt durch Reaktion des Butanols mit Kaliumstaub herstellen. In einem Ölbad läßt sich nach Abdampfen des überschüssigen Alkohols bei 200–220°C und 0,1 Torr das Kalium-tert.-butylat in reiner Form sublimieren. Allgemein werden beim Umsatz des Alkohols mit dem Alkalimetall als inertes Lösungsmittel Xylol oder Toluol verwendet. Es eignen sich aber auch solche Stoffe, wie Benzol, Ligroin oder Ether (Houben-Weyl VI/2 [1963], S.9).

Nach einem Patent von LIM et al. (DE-AS 2035260) wird das Alkoxid zunächst als Addukt des Tetrahydrofurans oder des Pyridins abgetrennt. Durch nachfolgendes Verdampfen des Tetrahydrofurans kann das reine Alkoxid gewonnen werden. Dieses Verfahren ist jedoch für eine technische Herstellung eines reinen Alkoxids zu aufwendig. In einem Patent der Degussa AG von H. KNORRE und M. LANGER (DE-PS 2612642) wird die Herstellung eines kristallalkoholfreien Alkalimetallalkoxids des tert. Butanols oder tert. Amylalkohols durch Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge des in einem inerten Lösungsmittel fein dispergierten Alkalimetalls beschrieben. Die hierbei erforderliche Zerkleinerung des Metalls erfolgt oberhalb der Schmelztemperatur des Metalls sowie unterhalb der Kristallalkoholspaltungstemperatur, unter Druck und unter hohem Energieeintrag in einem speziellen Dispergierapparat. Dadurch war es möglich, Teilchengrößen von unter 100 µm zu erzeugen. Die sich ständig erneuernde Oberfläche des flüssigen Natriummetalls garantiert eine hohe Umsatzrate, so daß nach diesem Verfahren die unerwünschte Bindung des Alkohols als Kristallalkohol vermieden werden soll. Nachteilig ist jedoch die notwendige hohe Energieeintragsmenge, die nur durch spezielle Dispergiermaschinen gewährleistet werden kann. Zudem ist die Bildung von kristallalkoholhaltigen Alkoxiden bei der Zuführung des flüssigen Alkohols und Temperaturen unterhalb der Kristallalkoholspaltung nicht ganz auszuschließen. Ein Verfahren zur Herstellung von Natriummethylat beschrieben auch J. PELZ, W. SCHALLER und G. TEUBER (DD 118066), in welchem kontinuierlich eine Natriumsuspension mit dem entsprechenden Alkohol mittels eines mechanischen Hochfrequenzgenerators zur Reaktion gebracht wird. Auch hier wären wieder spezielle kostenaufwendige und energieintensive Apparate erforderlich.

In dem EP 0192608 von W. SURBER wird die Herstellung von Alkali-tert.-Alkoholaten ohne Verwendung eines Inertlösungsmittels beschrieben. Hierbei wird der heiße Alkohol dem geschmolzenen Alkalimetall unter Rühren zugeführt. Allerdings wird bei diesem Verfahren der Alkohol mit großem stöchiometrischem Überschuß zugegeben und die Reaktion erfolgt derart, daß auf jeden Fall mit der Bildung eines kristallalkoholhaltigen Alkoholats zu rechnen ist.

In einem anderen Patent der Fa. Dynamit Nobel AG (DE-AS 2333634) von A. LENZ und W. ROGLER wird ein Verfahren zur Herstellung eines kristallalkoholfreien Alkoxids beschrieben, bei dem die Reaktion des Alkalimetalls mit dem Alkohol unter Druck stattfindet. Die Temperatur wird in einem Bereich gehalten, in welchem sich unter Normaldruck der Kristallalkohol abspalten würde, aber das sich bildende Alkoxid noch nicht zersetzt wird. Als indifferenten Lösungsmittel für diese Reaktion werden Cyclohexan, Toluol, Xylen oder Benzol mit einem Siedepunkt von 120 bis 140°C eingesetzt. Unter dem angewendeten Druck und bei der vorgegebenen Temperatur befinden sich alle zugesetzten Ausgangsstoffe in der flüssigen Phase, während das gebildete Alkoxid in dem inerten Lösungsmittel gelöst ist. Die Reaktionskomponenten können z. B. in einem Rührautoklaven in Kontakt gebracht werden. Da sich nach kurzer Zeit die unlöslichen Alkohol-Alkoxid-Addukte bilden würden, ist nach diesem Verfahren eine Erwärmung des Gemisches auf mindestens 160°C unter Druck notwendig. Der hierfür erforderliche Überdruck wird in den genannten Beispielen mit etwa 10 bis 18 kp/cm² angegeben. In dem Verfahren gemäß DE-AS 2333634 wird bevorzugt ein Metallüberschuß eingesetzt. Die in den Beispielen genannte Einsatzmenge der Ausgangsstoffe lag etwa bei 0,5–1 Mol pro Liter Reaktorvolumen, was immer noch als zu gering eingeschätzt werden muß. Nachteilig ist auch der bei diesem Verfahren erforderliche Alkalimetallüberschuß, der nach jeder Charge zu entfernen ist und der sich im Laufe von mehreren Reaktionen mit Verunreinigungen anreichert. Da das Reaktionsgemisch in einem geschlossenen Autoklaven erwärmt wird, stellt sich infolge der Erwärmung ein Anfangsdruck im Autoklaven von selbst ein. Zusätzlich wird während der Reaktion Wasserstoff frei, welcher zunehmend den Druck und die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen liegen sowohl der Alkohol als auch das Inertlösungsmittel in kondensierter Form vor. Wegen des hohen Druckes sind für die Durchführung der Reaktion wieder spezielle Reaktionsgefäße erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von kristallalkoholfreien Alkalimetall-Alkoxiden zur Verfügung zu stellen, wobei der apparative Aufwand gering sein soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von kristallalkoholfreien Alkalimetall-Alkoxiden durch direkte Umsetzung von Alkalimetallen mit Alkoholen, insbesondere verzweigten Alkoholen, in inerten Lösungsmitteln zu entwickeln, das mit hohen Einsatzkonzentrationen durchgeführt werden kann. Die Aufgabe der Erfindung wurde dadurch gelöst, daß die

Reaktionspartner in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verteilt werden, welches unter den Reaktionsbedingungen einen Siedepunkt bei oder oberhalb der Temperatur aufweist, bei der von dem entstehenden Alkoholat der Kristallalkohol abgespalten wird. Die Umsetzung erfolgt bei Bedingungen, unter denen der freie Alkohol vorwiegend dampfförmig und das Alkalimetall geschmolzen vorliegen. Erfindungsgemäß wird während oder am Ende der Reaktion eine Temperatur eingestellt, die bei bzw. oberhalb der Abspaltungstemperatur des Kristallalkohols liegt. Vorteilhaft wird ein relativ hochsiedendes inertes Lösungsmittelgemisch benutzt, um das Alkalimetall zu schmelzen und zu dispergieren. Zu der entstandenen flüssig/flüssig – Dispersion wird langsam der entsprechende Alkohol bzw. ein Alkohol/Lösungsmittel-Gemisch bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Alkalimetalls sowie oberhalb des Siedepunktes des Alkohols zugesetzt. Das in der Lösung dispergierte und geschmolzen vorliegende Alkalimetall reagiert mit dem durch das Rühren fein verteilten Dampfblasen des Alkohols, wobei sich das entsprechende Alkoxid bildet. Der nicht umgesetzte Alkoholdampf entweicht sofort wieder und wird nach Abscheiden in einem Kondensator wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeführt, wo er bei der hohen Temperatur und dem vorliegenden niedrigen Druck sofort wieder verdampft. Es erwies sich als günstig, den Alkohol unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche des Reaktionsgemisches einzuleiten, weil dadurch eine bessere Durchmischung des entstehenden Dreiphasensystems gewährleistet ist. Überraschenderweise waren trotz der geringen Verweilzeit der Alkoholdämpfe in der Lösung sowie der geringen aktuellen Alkoholkonzentration im Reaktionsgemisch sehr gute Umsatzraten erreichbar. Der Siedepunkt des inerten Lösungsmittels liegt in einem Temperaturbereich, in welchem oder oberhalb welchem sich der Kristallalkohol abgespalten. Erfindungsgemäß wird bei dieser Temperatur die Herstellung eines kristallalkoholfreien Alkoxids möglich, da der überschüssige Alkohol vom Alkoxid abgespalten und verdampft wird. Durch den nachfolgenden Prozeß der Rückführung des Alkohols in das Reaktionsgefäß wird eine weitestgehend vollständige Umsetzung des Alkalimetalls gewährleistet. Das erfindungsgemäße Verfahren dient bevorzugt der Herstellung von bisher nur schwer zugänglichen Alkalimetallalkoxiden von verzweigten oder höheren Alkoholen, insbesondere von tert.-Butylalkohol oder Amylalkohol. Es lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren aber auch Alkoxide niedrigerer Alkohole darstellen. Im Gegensatz zu dem Verfahren von H. KNORRE und M. LANGER (DE-PS 2612642) ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine spezielle Dispergiereinrichtung erforderlich, die das Alkalimetall auf eine Teilchengröße unter $100\mu\text{m}$ zerteilt. Infolge der hohen Temperatur liegt einerseits das Alkalimetall in flüssiger Form vor und kann damit bei Einwirkung mechanischer Energie ständig seine Oberfläche erneuern. Andererseits wird bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Alkohols gleichzeitig die Bildung des unlöslichen kristallalkoholhaltigen Alkoholats vermieden, welches mitunter zum Einschluß von kleinen Alkalimetallteilchen führt und die vollständige Umsetzung dieses Reaktionspartners behindert. Ein stöchiometrischer Überschuß an Alkalimetall ist damit nicht mehr notwendig und das bei nachfolgenden Reaktionsschritten störende Vorhandensein geringer Alkalimetallreste im Alkohol wird vermieden.

Auch ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Anwendung besonders ausgelegter Druckautoklaven nicht erforderlich. Da bei Normaldruck oder niedrigem Druck gearbeitet wird, ist für die Reaktion prinzipiell jedes rührbare Reaktionsgefäß geeignet. Der bei der Umsetzung des Alkalimetalls freiwerdende Wasserstoff kann ungehindert entweichen. Bei dem hier beschriebenen Verfahren reagiert jeweils nur ein Teil der benötigten Alkoholmenge in dampfförmigem Zustand mit dem im Inertlösungsmittel dispergierten flüssigen Alkalimetall. Die notwendige Alkoholmenge wird dem Reaktionsgemisch vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit zugeführt, daß dieser möglichst vollständig mit dem Alkalimetall zu dem gewünschten Alkoxid reagiert. Nicht umgesetzter Alkohol entweicht sofort wieder und steht in der Lösung nicht für die Bindung als Kristallalkohol und der damit verbundenen Ausfällung des gelartigen kristallalkoholhaltigen Alkoxids zur Verfügung.

Überraschenderweise ist unter diesen Bedingungen eine Erhöhung der Alkalimetalleinsatzmenge gegenüber der DE-AS 2339634 von 0,5 Mol auf über 2,5 Mol pro Liter Reaktionsgefäßvolumen möglich. Durch die Zugabe eines geringen Alkoholüberschusses wird der in der Dampfphase enthaltene und der teilweise als Kondensat im Kühler niedergeschlagene und nicht für die Reaktion zur Verfügung stehende Alkoholanteil ergänzt. Zusätzlich kann es zu dem Vorhandensein einer geringen Menge an freiem Alkohol in der Lösung führen. Hierdurch wird das vollständige Abreagieren des Alkalimetalls möglich. Als inerte Lösungsmittel dienen bevorzugt höhere Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedepunkt gleich oder oberhalb 160°C , wie z. B. n-Dekan, Pseudocumol, Dieselölfraktionen, Dekalin oder Paraffine. Prinzipiell sind aber auch andere inerte Lösungsmittel, wie z. B. Ether o. ä. ebenso gut anwendbar.

Nach Beendigung der Umsetzung der Reaktionspartner kann durch Destillation der überschüssige Restalkohol, eventuell mit einem Teil des Inertlösungsmittels abgetrennt werden, so daß im Reaktionsgefäß nur noch kristallalkoholfreies Alkoxid in gelöster Form vorliegt. Während der Abkühlung des Reaktionsgemisches kann sich eventuell noch vorhandenes freies Alkalimetall am Boden des Reaktionsgefäßes sammeln, jedoch ist bei Anwendung eines geringen Alkoholüberschusses mit einer weitestgehenden Umsetzung dieses Reaktionspartners zu rechnen. Der durch Destillation abgetrennte Restalkohol bzw. das Alkohol/Lösungsmittel-Gemisch kann problemlos wieder verwendet werden. Bei hohen Alkoxidkonzentrationen kann es infolge der Abkühlung der Lösung zu einem teilweisen Ausfällen des gewünschten Reaktionsproduktes kommen. Die Gewinnung des festen Alkoxids geschieht vorzugsweise durch Verdampfung des Lösungsmittels unter Vakuum. Es ist aber auch eine Weiterverarbeitung der alkoxidhaltigen Lösung möglich.

Die Erfindung soll an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einem 1-l-Reaktionskolben, ausgerüstet mit einem Pückflußkondensator, Rührer und Thermometer, wurden 250 ml Pseudocumol vorgelegt und zu diesem Lösungsmittel 57,5 g (2,5 Mol) Natriummetall in Stücken zugegeben. Das Gefäß wird unter Rühren auf 170°C erwärmt. Nach dem Schmelzen des Natriummetalls erfolgt die langsame Zugabe eines Gemisches bestehend aus 203,8 g tert. Butanol (2,75 Mol) und 50 ml Pseudocumol über den Kopf des Rückflußkühlers. Durch einen entsprechenden Einbau innerhalb des Reaktionsgefäßes wird gewährleistet, daß sowohl das zugegebene Butanol/Pseudocumol-Gemisch als auch das Dampfkondensat unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung in den Reaktionskolben eingeleitet wird. Die Geschwindigkeit der Butanolzugabe erfolgt derart, daß die Reaktionsmischung rührfähig bleibt. Gegebenenfalls ist die Butanolzugabe kurzzeitig zu unterbrechen. Die Temperatur im Reaktionsgefäß während der Reaktion lag zwischen 130 und 155°C . Gegen Ende der Reaktion steigt die Temperatur auf etwa 160°C an. Nachdem die Temperatur im

Reaktionsgefäß konstant bleibt, wird das überschüssige Butanol abdestilliert. Die Reaktion ist nach etwa 6 Stunden beendet. Danach sind die Heizung und das Rührwerk auszuschalten. Die Entfernung des Pseudocurnols erfolgt unter Vakuum bei einer Temperatur von 80°C.

Ausbeute: 231,4 g Natrium-tert.-butylat (98,4% d. Th.)

Beispiel 2

23 g Natriummetall (1,0 Mol) werden in einem 1-l-Dreihalskolben in 450 ml Pseudocumol geschmolzen und verrührt.

Anschließend werden über einen Tropftrichter unter Rühren dem Reaktionsgemisch langsam 100 ml einer 5 M Lösung von tert. Butanol in Pseudocumol zugeführt, wobei das Reaktionsgemisch ständig unter Rückfluß gekocht wird. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet.

Ausbeute: 94,8 g (98,6% d. Th.)

Beispiel 3

11,5 g Natriummetall (0,5 Mol) wurden in 450 ml Dekan bei 170°C verteilt. Anschließend werden unter Rühren dem Reaktionsgemisch langsam 37,1 g tert. Butanol zugegeben. Die Lösung wird etwa 3 Stunden unter Rückfluß und ständigem Rühren gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung wird in diese unter Rühren bei einer Temperatur von etwa +5°C ein Kohlendioxidstrom eingeleitet. Da bei der Reaktion Wärme frei wird, muß während der Kohlendioxideinleitung gekühlt werden. Nach etwa 2 Stunden ist die Reaktion komplett. Das Natriumsalz des Kohlensäuremonobutylesters liegt in dem Reaktionsgemisch in gelartiger Form vor.

Ausbeute: 63,05 g (90,0% d. Th.)

Beispiel 4

In einem 3-l-Dreihalskolben werden 97,8 g Kaliummetall (2,5 Mol) sowie 250 ml Tetralin vorgelegt und erwärmt. Nach dem Schmelzen des Metalls wird der Rührer eingeschaltet und nach dem Erreichen des Siedepunktes des Lösungsmittels mit der Zugabe einer 20%igen Lösung von Tetralin in tert. Butanol begonnen. Nachdem 203,8 g tert. Butanol (2,75 Mol) dem Reaktionsgefäß innerhalb einer Stunde zugegeben wurden, wird das Gemisch noch 1 Stunde weiterhin erwärmt und anschließend mit dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols begonnen.

Ausbeute: 272 g Kalium-tert.-butylat (96,7% d. Th.)

Beispiel 5

23,0 g Natriummetall (1 Mol) werden in einem 0,5-l-Glaskolben in 150 ml n-Dekan durch Erwärmung und anschließendes Rühren verteilt. Nach Erreichen des Siedepunktes des Lösungsmittels wird mit der langsamen Zugabe von 84,2 ml (1,1 Mol) Iso-Propanol begonnen. Die kondensierten Alkoholdämpfe werden unterhalb der Oberfläche der Reaktionsmischung in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Nach etwa 5 Stunden war die Alkoholzugabe beendet und es wurde mit dem Abdestillieren des nicht umgesetzten überschüssigen Iso-Propanols begonnen. Das restliche Lösungsmittel der Reaktionsmischung wurde unter Vakuum abdestilliert.

Ausbeute: 80,0 g Natriumpropylat (97,5% d. Th.)

Beispiel 6

391 g (10 Mol) Kaliummetall werden in einem 10 Liter Druckgefäß, ausgerüstet mit einem druckbeständigen Kondensator, in 4 l n-Oktan geschmolzen und suspendiert. Durch eine Druckhaltevorrichtung wird der Druck im Apparat auf maximal 0,40 MPa begrenzt. Nach dem Erreichen des Siedepunktes des Kohlenwasserstoffs werden dem Reaktionsgemisch langsam 1034 ml tert.-Butanol (10%iger Überschuß) zugegeben. Während das Inertlösungsmittel bei diesem Druck und einer Reaktionstemperatur von 170°C in flüssiger Form vorliegt, werden die Alkoholdämpfe im Kondensator kontinuierlich verflüssigt und unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt.

Ausbeute: 1069 g KOBut (95% d. Th.)