

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 148 218

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	148 218	(44)	13.05.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 07 C 179/18 C 07 C 179/14
(21)	WP C 07 C / 218 014	(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 organischen Peroxiden
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen organischen Peroxiden aus Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester. Ziel der Erfindung ist es, Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit anderen Peroxiden zu bifunktionellen Peroxiden umzusetzen. Es bestand die Aufgabe, ein neues Verfahren zur Synthese von bifunktionellen Peroxiden aus Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester zu entwickeln. Das gelingt, indem man Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit organischen Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel R-OH in einem unpolaren Lösungsmittel durch langsames Zugabe 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. R bedeutet einen Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Aryloxy-, Alkylcarboxy-, Arylcarboxy-, Arylalkylcarboxy-, Cycloalkylcarboxy-, Alkylperoxyalkylcarboxyl- und einen Alkylperoxycarboxylalkylcarboxylrest. Die erfindungsmäßig hergestellten Diperoxide sind als Initiatoren für die Blockcopolymerisation und zur Herstellung nachvernetzter Hochpolymerer geeignet.

Anmelder:

Kombinat
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
organischen Peroxiden"

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von bifunktionellen organischen Peroxiden, die durch
Umsetzung von Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-
ethylester mit organischen Peroxiden erhalten werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit Bariumperbenzoat bzw. Alkalimetallperbenzoaten β -tert.-Butylperoxyethyl-benzoylperoxy-carbonat bildet. (N. N. Trofimov SU-US 239259).

Die Nachteile des Verfahrens bestehen darin, daß neben der geringen Ausbeute von 42,8 % eine lange Reaktionszeit und eine vorherige Herstellung der Salze der Perbenzoesäure nötig sind. Außerdem läßt sich dieses Verfahren nicht auf andere Persäuren und organische Hydroperoxide übertragen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, es, Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit Persäuren, Alkylhydroperoxiden und organischen Peroxiden, die eine Carboxygruppe enthalten, zu bifunktionellen Peroxiden umzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe bestand darin, ein neues Verfahren zur Synthese von bifunktionellen Peroxiden aus Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester zu entwickeln.

- Die Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem man Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit organischen Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel ROH, in denen R einen Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Arylalkoxy-, Alkylcarboxy-, Alkylperoxyalkylcarboxyl- und Alkylperoxycarboxylalkylcarboxylrest dar-

stellt, in einem unpolaren Lösungsmittel durch langsames Zugeben eines organischen Säureacceptors, vorzugsweise Pyridin, bei Temperaturen unter bis einschließlich 293 °K umgesetzt und nach Rühren das Hydrochlorid und das Lösungsmittel in bekannter Weise entfernt.

Nach dieser Synthese werden bifunktionelle Peroxide in 60 - 70 % Ausbeute erhalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten bifunktionellen Peroxide sind als Initiatoren für die Blockcopolymerisation und zur Herstellung nachvernetzter Hochpolymerer geeignet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5,0 Teile Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester, gelöst in 40 Teilen absolutem Diethylether, wurden unter Rühren mit 20,3 Teilen 1,38 molarer chloroformischer Benzopersäurelösung bei 268 °K versetzt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 10 Minuten 2,21 Teile Pyridin in 10 Teilen absolutem Ether zugetropft, wobei 273 °K nicht überschritten wurden. Die Mischung rührt man noch 3 Stunden bei 273 °K. Dann filtriert man ab, wäscht mit Ether nach und verdampft das Lösungsmittel i. V. bei 293 °K. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Sodalösung ausgeschüttelt, in Petrolether aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte filtriert. Nach dem Abdampfen des Petrolether i. V. bei 293 °K blieben 4,85 Teile β -tert.-Butylperoxyethylbenzoylperoxycarbonat als Öl zurück, was einer Ausbeute von

64,1 % entspricht. Das Percarbonat erstarrt bei 253 °K zu weißen Kristallen, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen.

Beispiel 2

5,0 Teile Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester, gelöst in 40 Teilen absolutem Diethylester, wurden unter Rühren mit 2,65 Teilen 95%igem tert.-Butylhydroperoxid bei 268 °K versetzt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 10 Minuten 2,21 Teile Pyridin in 15 Teilen absolutem Ether zugetropft. Sofort nach Beginn der Pyridinzugabe bildete sich ein Niederschlag von Pyridinhydrochlorid. Die Reaktion wurde noch 2 Stunden bei 273 °K fortgesetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Ether i. V. bei 293 °K abgedampft, aus dem Rückstand wurden bei 313 °K i. V. die flüchtigen Verunreinigungen entfernt. Nach dem Entfärben des gelben Öls durch Aktivkohle in Methanol und nachfolgendem Abdampfen wird β -tert.-Butylperoxyethyl-tert.-butylperoxycarbonat als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 4,3 Teile, entsprechend 67,7 %

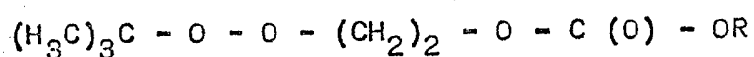
Beispiel 3

4,55 Teile Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester wurden in 100 Teilen absolutem Diethylether gelöst und bei 263 °K langsam unter Rühren mit 4,4 Teilen

Bernsteinsäuremono-tert.-butylperester in 150 Teilen absolutem Ether versetzt. Unter weiterem Rühren wurden innerhalb von 10 Minuten 1,83 Teile Pyridin in 25 Teilen absolutem Ether so zugetropft, daß 268 °K nicht überschritten wurden. Die Reaktion wurde noch 90 Minuten fortgesetzt, dann abfiltriert und der Ether im Wasserstrahlvakuum abgedunstet. Der Rückstand wurde in 50 Teilen Benzol aufgenommen, dreimal mit 1 n Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde im Vakuum bei 293 °K eingeengt, und dabei flüchtige Verunreinigungen entfernt und so 5,51 Teile β -tert.-Butylperoxyethyl-(tert.-butylperoxysuccinyl)-carbonat als viskoses Öl erhalten, was einer Ausbeute von 68,1 % entspricht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen organischen Peroxiden durch Umsetzung von Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit peroxidischen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlorkohlensäure-(β -tert.-butylperoxy)-ethylester mit organischen Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel ROH in einem unpolaren Lösungsmittel durch langsames Zugabe 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 organischen Peroxiden nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß R einen Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Arylalkoxy-, Alkylcarboxy-, Arylcarboxy-, Arylalkylcarboxy-, Cycloalkylcarboxy-, Alkylperoxyalkylcarboxyl- und Alkylperoxy-carboxylalkylcarboxylrest bedeutet.