

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 535

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100421.3

(51)

Int. Cl.²: C 07 D 303/08, C 07 D 301/14

(22)

Anmeldetag: 18.07.78

(30)

Priorität: 29.07.77 DE 2734243

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

(54)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

(71)

Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

(72)

Erfinder: Rauleder, Gebhard, Dr.
Cheruskerstrasse 31
D-4000 Düsseldorf. (DE)

(72)

Erfinder: Seifert, Hermann, Dr.
Ruwegasse 4
D-5000 Köln 80. (DE)

(72)

Erfinder: Waldmann, Helmut, Dr.
Carl-Rumpff-Strasse 59
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

(72)

Erfinder: Schwerdtel, Wulf, Dr.
Hegelstrasse 9
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

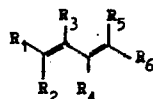
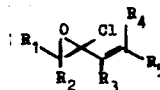
(72)

Erfinder: Swodenk, Wolfgang, Dr.
Auf dem Broich 5
D-5068 Odenthal. (DE)

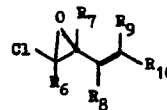
(56)

Verfahren zur Herstellung von halogensubstituierten Vinyl-Oxiranen; gegebenenfalls substituierte 2-Chlor-2-vinyl- und 2-Chlor-3-vinyl-oxirane.

(57)

Verfahren zur Umsetzung von halogensubstituierten
Polyenen der Formelbis 10 : 1,0 und bei einer Temperatur von -20°C bis +100°C.
Weiterhin neue 2-Chlor-Vinylloxirane der Formel

oder



EP 0 000 535 A1

worin

 R_1 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff C_1 - bis
 C_4 - Alkyl, Vinyl oder Phenyl bedeuten, R_2, R_3, R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 -
bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 - Cycloalkyl, Phe-
nyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, und
wobei mindestens einer der Reste R_2 bis R_5
Fluor, Chlor oder Brom bedeutet und wobei
 R_1 mit R_2 oder R_1 mit R_3 oder R_1 mit R_4 oder R_1
mit R_5 oder R_2 mit R_4 einen carbocyclischen
Ring bilden können,mit einer Lösung einer Percarbonsäure in einem organischen
Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von halogensubstitu-
iertem Polyen zu Percarbonsäure von 1,0 : 1,0 bis 10 oder 1,0

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Dz/AB

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

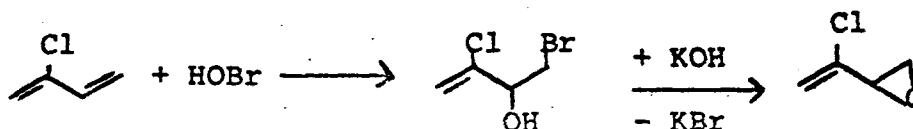
Verfahren zur Herstellung von halogensubstituierten Vinyl-
oxiranen ^{siehe Titelseite}

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von halogensubstituierten Oxiranen aus halogensubstituierten Polyenen und Percarbonsäuren sowie neue 2-Chlor-2-vinyl- und 2-Chlor-3-vinyl-oxirane.

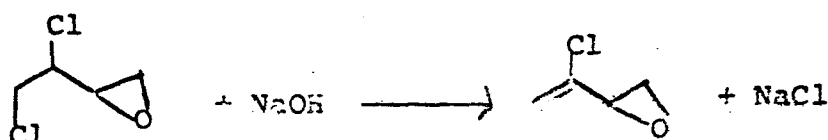
- 5 Am Oxiranring oder an der Vinylgruppe durch Halogen substituierte Vinyloxirane haben als Monomere aufgrund ihrer bifunktionellen Struktur eine besondere Bedeutung. Sie können deshalb auf dem Gebiet der Lacke und Kunststoffe, der organischen Zwischenprodukte und im Pflanzenschutzbereich
- 10 Verwendung finden, was besonders für die neuartigen bisher noch nicht hergestellten Verbindungen mit 2-Chlor-2-vinyl-oxiran- und 2-Chlor-3-vinyl-oxiran-Struktur von Interesse ist.

- 15 Zur Herstellung von (1-Halogenäthenyl-)oxiran sind bereits verschiedene Vorschläge gemacht worden. So berichtete Petrov 1939 über die Herstellung von (1-Chloräthenyl-)oxiran durch Umsetzen von Chloropren mit hypobromiger Säure und anschließender Dehydrobromierung mit Kaliumhydroxid. (A.A. Petrov, J. Gen. Chem. 9, 2232-43 (1939))

- 2 -

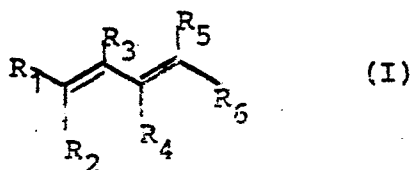


In zwei Patentschriften (USA-PS 2 907 774 und Brit.-PS 864 882) wurde 1957 ein Syntheseweg publiziert, bei dem (1-Chlor-äthenyl-)oxiran durch Dehydrochlorierung von
 5 (1,2-Dichloräthyl-)oxiran mit Alkylhydroxid synthetisiert wurde:



Nach diesen Methoden lassen sich (1-Halogenäthenyl-)oxirane synthetisieren; über ihre Anwendbarkeit zur Herstellung von
 10 am Oxiranring halogensubstituierten Vinyloxiranen ist jedoch noch nicht berichtet worden.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß man am Oxiranring und/oder an der Vinylgruppe halogensubstituierte Vinyloxirane aus halogensubstituierten Polyenen und Percarbonsäuren in organischer
 15 Lösung herstellen kann, wenn man ein halogensubstituiertes Polyen der Formel



worin

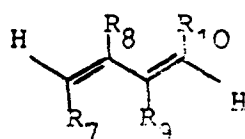
R₁ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄- Alkyl, Vinyl oder Phenyl bedeuten,

20

R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₄- Alkyl, Vinyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen und

wobei mindestens einer der Reste R_2 bis R_5 Fluor, Chlor oder Brom bedeutet und wobei R_2 mit R_3 oder R_1 mit R_3 oder R_1 mit R_4 oder R_1 mit R_5 oder R_2 mit R_4 einen carbocyclischen Ring bilden können,

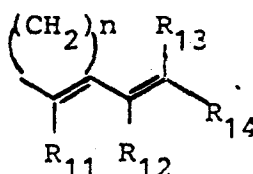
- 5 mit einer Lösung einer Percarbonsäure in einem organischen Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von halogensubstituiertem Polyen zu Percarbonsäure von 1,0:1,0 bis 10, oder von 1,0 bis 10:1,0 und bei einer Temperatur von -20°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ umgesetzt.
- 10 Im Rahmen der Verbindungen der Formel (I) kommen beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel (II - V) besonders in Betracht:



(II)

worin

- 15 R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_7 bis
- 20 R_{10} , Fluor, Chlor oder Brom darstellt und worin R_7 mit R_8 oder R_8 mit R_9 oder R_9 mit R_{10} oder R_8 mit R_9 einen carbocyclischen Ring bilden können;



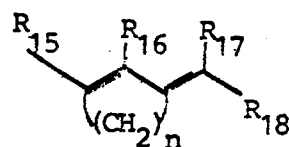
(III)

worin

R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, wobei mindestens einer der Reste R_{11} bis R_{13} Fluor, Chlor oder Brom bedeutet, und

R_{14} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl oder Phenyl bedeutet,

10 n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 steht;



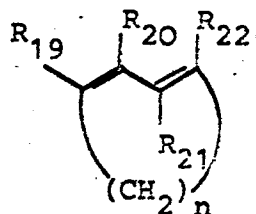
(IV)

worin

R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, wobei mindestens einer der Reste R_{15} bis R_{17} Fluor, Chlor oder Brom bedeutet,

R_{18} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl oder Phenyl bedeutet und

20 n für eine ganze Zahl von 1 bis 9 steht;



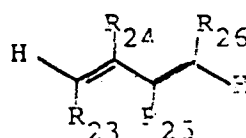
(V)

wobei

R_{19} , R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 -

bis C₄-Alkyl, Vinyl, Phenyl, C₅- bis C₇-
Cycloalkyl, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten,
wobei mindestens einer der Reste R₁₉ bis R₂₂
für Fluor, Chlor oder Brom steht.

- 5 Besonders geeignet zur Umsetzung mit Percarbonsäuren gemäß
dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Polyene der Formel



(VI)

worin

- 10 R₂₃, R₂₄, R₂₅ und R₂₆ unabhängig voneinander Wasserstoff,
C₁- bis C₇-Alkyl, Vinyl oder Chlor
bedeuten, wobei mindestens einer der
Reste R₂₃ bis R₂₆ für Chlor steht.

- 15 Ganz besonders geeignet sind zur Umsetzung mit Percarbon-
säuren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Chloropren, 2,3-
Dichlorbutadien, 1,3-Chlorbutadien und 1-Chlor-butadien.

- 7 Als organische Lösungsmittel können die verschiedenen
Kohlenwasserstoffe verwendet werden, z.B aliphatische
und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan,
Octan, 2-Äthyl-hexan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Methyl-
20 cyclopentan, Petroläther; aromatische Kohlenwasserstoffe wie
Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Äthylbenzol, Cumol, Diisopropyl-
benzol, Xylol, Chlorbenzol; sauerstoffhaltige Kohlenwasser-
stoffe wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Dibutyläther, Tetra-
hydrofuran, Dioxan, Pyran, Aceton, Methyl-äthylketon, Essig-
25 säureäthylester, Essigsäuremethylester, Essigsäurepropylester,
Essigsäurebutylester, Propionsäuremethylester, Propionsäure,
äthylester, Propionsäurepropylester, Buttersäuremethylester,
Buttersäureäthylester, Buttersäurepropylester, Buttersäure-
butylester und chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylene-

- chlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1-Chloräthan, 1,2-Dichloräthan, 1,1-Dichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 2,3-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2,3-Tetrachlorpropan, 5 Butylchlorid, 1,2-Dichlorbutan, 1,4-Dichlorbutan, 2,3-Dichlorbutan, 1,3-Dichlorbutan, 1,2,3,4-Tetrachlorbutan, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, 1,2-Dichlorpentan, 1,5-Dichlorpentan, 1,2,3,4-Tetrachlorpentan, Cyclopentylchlorid, 1,2-Dichlorcyclopentylchlorid, Hexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, 1,6-Dichlorhexan, 1,2,3,4-Tetrachlorhexan, 1,2,5,6-Tetrachlorhexan, Cyclohexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, Chlorbenzol, Heptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, 1,2, 10 1,2,3,4-Tetrachlorheptan, Cycloheptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, Octylchlorid, 1,2-Dichloroctan, 1,2,3,4-Tetrachloroctan, Cyclooctylchlorid, und 1,2-Dichloroctan.
- 15 Bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichlorpropan, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Nitrobenzol, Toluol und Chlorbenzol, von den Kohlenwasserstoffen 2-Äthylhexan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, von den sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen Aceton, Tetrahydrofuran, Propionsäureäthylester.
- 20

- Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen 1,2-Dichlorpropan und Tetrachlorkohlenstoff, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol und Chlorbenzol, von den 25 Kohlenwasserstoffen Cyclohexan und von den sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen Propionsäureäthylester.

Verwendet werden können auch Lösungsmittelgemische der verschiedenen oben angegebenen organischen Lösungsmittel.

Erfindungsgemäß verwendbare Persäuren sind Perpropionsäure, Perbuttersäure und Perisobuttersäure. Bevorzugt verwendet werden Perpropionsäure und Perisobuttersäure. Besonders bevorzugt ist Perpropionsäure. Die Herstellung der mineral säurefreien Persäuren in einem der genannten organischen Lösungsmittel kann z.B. nach dem in der DOS 2 262 970 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Im allgemeinen arbeitet man bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Temperaturbereich von -20-100°C. Bevorzugt arbeitet man bei 0-60°C, besonders bevorzugt bei 10-40°C. In Sonderfällen können auch die angegebenen Temperaturen unter- oder überschritten werden.

Neben der Arbeitsweise unter isothermen Bedingungen, d.h. Einhaltung einer einheitlichen Temperatur im gesamten Reaktionsgemisch, kann man die Umsetzung auch unter Ausbildung eines sogenannten Temperaturgradienten durchführen, der im allgemeinen mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Man kann aber auch die Reaktion so führen, daß sich mit dem Fortschreiten der Reaktion ein Gradient fallender Temperatur ausbildet.

Das Molverhältnis von halogensubstituierten Polyen zur Percarbonsäure beträgt erfindungsgemäß 1,0 : 1,0 bis 10 oder 1,0 bis 10 : 1,0. Angewendet werden kann auch ein Molverhältnis von Olefin zu Percarbonsäure von 1,0 : 1,0 bis 5 oder 1,0 bis 2 : 1,0. Bevorzugt wird ein Molverhältnis von 1,0 : 1 bis 5 angewendet. Ganz besonders vorteilhaft ist es, ein Molverhältnis von 2,0 bis 3,0 Mol halogensubstituiertes Polyen je Mol Persäure anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei den verschiedensten Drücken durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Normaldruck; das Verfahren kann jedoch auch bei Unter- oder Überdruck durchgeführt werden.

Der Wassergehalt der zur Epoxidation verwendeten Percarbon-

- säure soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Geringe Wassermengen bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen nicht störend. Geeignet ist beispielsweise eine Percarbonsäure mit einem Wassergehalt von bis zu 1 Gew.-%. Vorzugsweise verwendet
- 5 man eine Percarbonsäurelösung, die weniger als 0,5 Gew.-% Wasser enthält. Besonders bevorzugt ist ein Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, z.B. 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

- Der Wasserstoffperoxyidgehalt der angewendeten Percarbon-
- 10 säure soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Er kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Vorteilhaft arbeitet man bei einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist es, die Umsetzung mit einer Percarbonsäurelösung durchzuführen, die einen Wasserstoffperoxyidgehalt unterhalb 0,3 % aufweist, z.B. 0,01 bis 0,3 Gew.-%.

- 15 Der Mineralsäuregehalt der zur Umsetzung gelangenden Percarbonsäurelösung soll möglichst niedrig sein. Vorteilhaft ist es, die Reaktion mit einer Percarbonsäurelösung durchzuführen, die einen Mineralsäuregehalt unterhalb 50 ppm besitzt. Besonders vorteilhaft ist ein Mineralsäuregehalt
- 20 von weniger als 10 ppm.

- Die Durchführung der Reaktion kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den für Umsetzungen dieser Art üblichen Vorrichtungen wie Rührwerkskessel, Siedereaktoren, Röhren-
- 25 reaktoren, Schlaufenreaktoren oder Schleifenreaktoren erfolgen.

Schwermetallionen im Reaktionsgemisch katalysieren die Zersetzung der Percarbonsäure. Man setzt deshalb der Percarbonsäurelösung in allgemeinen Substanzen zu, die die Schwermetallionen durch Komplexbildung inaktivieren. Bekannte Sub-

stanzen solcher Art sind Glucosäure, Äthylendinitraversigsäure, Natriumsilicat, Natriumhexametaphosphat, Natriumhexametaphosphat, Dinatriumdisulfat, Natriumhexametaphosphat oder $\text{Na}_2(2\text{-Äthylhexyl})_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ (DAS 1 056 194, Spalte 4, Zeile 50 ff.).

- 5 Das halogensubstituierte Polyen kann auf verschiedene Art in die für die Umsetzung verwendete Vorrichtung eingebracht werden. Man kann es gemeinsam mit der Percarbonsäurelösung in den Reaktor geben oder man führt die beiden Komponenten getrennt voneinander dem Reaktor zu. Weiterhin ist es möglich,
10 das Olefin und die Percarbonsäurelösung an verschiedenen Stellen in die Reaktoreinheit zu leiten. Bei Verwendung mehrerer in Kaskade geschalteter Reaktoren kann es zweckmäßig sein, das gesamte Olefin in den ersten Reaktor einzubringen. Man kann aber das Olefin auch auf die verschiedenen
15 Reaktoren aufteilen.

Die Reaktionswärme wird durch inner- oder außenliegende Kühler abgeführt. Zur Ableitung der Reaktionswärme kann die Umsetzung auch unter Rückfluß, d.h. in Siedereaktoren, durchgeführt werden.

- 20 Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter möglichst vollständiger Umsetzung der Percarbonsäure vorgenommen. Im allgemeinen setzt man mehr als 95 Mol.-% der Percarbonsäure um. Zweckmäßig ist es, mehr als 98 Mol.-% Persäure umzusetzen.
- 25 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Destillation. Bei einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird eine etwa 20 Gew.-%ige Perpropionsäurelösung in Benzol unter Rühren zu der zweifachmolaren Menge halogensubstituiertem Polyen, das auf 30°C
30 thermostatisiert ist, gegeben. Die Perpropionsäurelösung ent-

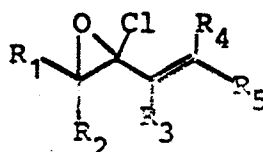
- 10 -

hält weniger als 10 ppm Mineralsäure; sie hat einen Wasser-
 gehalt, der unterhalb von 0,1 % liegt und weist einen Wasser-
 stoffperoxidgehalt von weniger als 0,3 % auf. Zur Kom-
 plexierung von Schwermetallionen wurde der Perpropionsäure
 5 vor der Umsetzung etwa 0,05 Gew.-% $\text{Na}_5(2\text{-Äthylhexyl})_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$
 zugesetzt. Der Fortgang und das Ende der Reaktion werden
 kontrolliert, indem man der Reaktionslösung in zeitlichen
 Abständen Proben entnimmt und titrimetrisch den noch vor-
 handenen Gehalt an Percarbonsäure bestimmt. Nach Beendigung
 10 der Reaktion wird das Reaktionsgemisch fraktioniert.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin folgende
 neuen Verbindungen:

2-Chlor-vinyloxirane der Formel

15



(VII)

worin

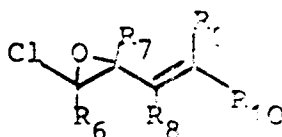
R_1 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -
 Alkyl oder Vinyl bedeuten,

20 R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 -
 bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl,
 Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen,

wobei R_1 mit R_2 oder R_1 mit R_3 oder R_1 mit R_4 oder R_3 mit
 R_4 einen carbocyclischen Ring bilden können;

25 2-Chlor-vinyloxirane der Formel

- 11 -



(VIII)

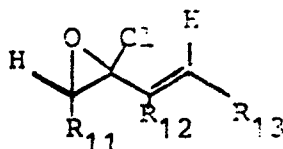
worin

R_6 , R_7 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Vinyl bedeuten,

- 5 R_8 und R_9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Phenyl, Cycloalkyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen,

bei R_6 mit R_7 oder R_6 mit R_8 oder R_6 mit R_9 oder R_7 mit R_8 oder R_8 mit R_9 einen carbocyclischen Ring bilden können;

- 10 2-Chlor-vinyloxirane der Formel



(IX)

worin

R_{11} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet,

- 15 R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen,

wobei R_{11} mit R_{12} oder R_{11} mit R_{13} oder R_{12} mit R_{13} einen carbocyclischen Ring bilden können.

20

Im Rahmen der durch die vorstehenden Formeln VII bis IX gekennzeichneten Verbindungen sind beispielsweise folgende neue Oxirane zu nennen:

2-Chlor-2-vinyl-oxiran, 2-Chlor-3-vinyl-oxiran, 2-Chlor-2-(1-chloräthenyl-)oxiran, 2-Chlor-3-(1-chloräthenyl-)oxiran, 2-Chlor-2-(2-chloräthenyl-)oxiran und 2-Chlor-3-(2-chloräthenyl-)oxiran.

- 5 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sämtliche Prozentangaben stellen, soweit nichts anderes gesagt wird, Gewichtsprocente dar.



Beispiel 1

Umsetzung von Chloropren mit Perpropionsäure in Tetrachlorkohlenstoff.

- 5 Zu 88,54 g (1 Mol) Chloropren tropfte man bei 40°C unter Rühren innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 225 g (0,5 Mol) Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Nach Zutropfende wurde noch weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann zeigte die titrimetrische Analyse einen Persäureumsatz von 100 %. Die gaschromato-
- 10 graphische Analyse zeigte, daß die beiden isomeren Oxirane 2-Chlor-2-vinyl-oxiran und (1-Chloräthenyl-)oxiran im Verhältnis von 3:2 gebildet wurden. Die Gesamtselektivität der beiden Oxirane betrug 83,5 %, bezogen auf umgesetzte Perpropionsäure.

15 Beispiel 2

Umsetzung von Chloropren mit Perpropionsäure in Benzol.

- 88,54 g (1 Mol) Chloropren wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 225 g (0,5 Mol) Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in Benzol bei 40°C umgesetzt.
- 20 Der Persäureumsatz betrug 99 %. Die beiden Oxirane wurden wieder im Verhältnis von ~3:2 mit einer Gesamtelektivität von 84,5 % gebildet.

- Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte destillativ. Zunächst wurde in einer Destillationskolonne, die mit einem
- 25 Dünnschichtverdampfer bestückt war, Chloropren, Benzol und die beiden Oxirane als Kopfprodukt entnommen, während am Sumpf Propionsäure erhalten wurde. Durch weitere Fraktionierung bei vermindertem Druck wurden die beiden Oxirane, 2-Chlor-2-vinyl-oxiran und (1-Chloräthenyl-)oxiran in einer Reinheit von über
- 30 99 % isoliert.

Beispiel 3

Umsetzung von 2,3-Dichlor-1,3-butadien mit Perpropionsäure in Benzol.

123 g (1 Mol) 2,3-Dichlor-1,3-butadien wurden bei 30°C mit 225 g
(0,5 Mol) Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in Benzol wie in Bei-
5 spiel 1 beschrieben umgesetzt. Nach drei Stunden Reaktionszeit be-
trug der Persäureumsatz 98,7 %. Die GC-Analyse zeigte, daß 2-Chlor-
(1-chlorätheryl)-oxiran mit einer Selektivität von 78 % gebildet
wurde.

Beispiel 4

10 Umsetzung von 1-Chlor-1,3-Butadien mit Perpropionsäure in Benzol.

88,54 g (1 Mol) 1-Chlor-1,3-butadien wurden bei 40°C wie in Bei-
spiel 1 beschrieben mit einer Lösung von 225 g (0,5 Mol) Perpropion-
säure als 20 %ige Lösung in Benzol umgesetzt. Nach 4 Stunden Re-
aktionsdauer betrug der Persäureumsatz 99 %. Die beiden Oxirane
15 2-Chlor-3-vinyl-oxiran und (2-Chlorätheryl)-oxiran wurden mit
einer Gesamtselektivität von 87 % gebildet.

Beispiel 5

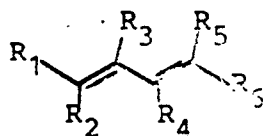
Umsetzung von 1,4-Dichlor-1,3-butadien mit Perpropionsäure in
1,2-Dichlorpropan.

20 123 g (1 Mol) 1,4-Dichlor-1,3-butadien wurden bei 30°C mit 225 g
(0,5 Mol) Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in Dichlorpropan wie
in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt.

Nach 4 Stunden Reaktionszeit betrug der Persäureumsatz 99 %.
2-Chlor-3-(2-chlorätheryl)-oxiran wurde mit einer Selektivität von
25 81 % gebildet.

Patentansprüche

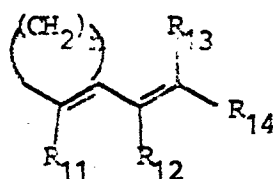
1. Verfahren zur Herstellung von an Oxiranring und/oder an
 der Vinylgruppe halogensubstituierten Vinyloxiranen aus
 halogensubstituierten Polyenen und Percarbonsäuren in
 5 organischer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man ein
 halogensubstituiertes Polyen der Formel



worin

- 10 R_1 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -
 Alkyl, Vinyl oder Phenyl bedeuten,
 R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff,
 C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl,
 Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, und
 wobei mindestens einer der Reste R_2 bis R_5
 15 Fluor, Chlor oder Brom bedeutet und wobei R_1
 mit R_2 oder R_1 mit R_3 oder R_1 mit R_4 oder
 R_1 mit R_5 oder R_3 mit R_4 einen carbocyclischen
 Ring bilden können,
 mit einer Lösung einer Percarbonsäure in einem organischen
 20 Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von halogensubstitu-
 iertem Polyen zu Percarbonsäure von 1,0 : 1,0 bis 10 oder
 1,0 bis 10 : 1,0 und bei einer Temperatur von -20°C bis
 $+100^\circ\text{C}$ umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als halogensubstituiertes Polyen ein Polyen der Formel

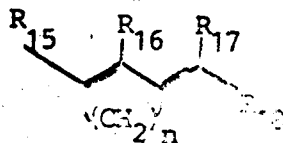


worin

- 5 R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, wobei mindestens einer der Reste R_{11} bis R_{13} Fluor, Chlor oder Brom bedeuten, und
- 10 R_{14} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Phenyl bedeuten,
- n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 steht.

- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als halogensubstituiertes Polyen ein Polyen der Formel

- 17 -



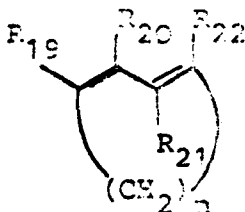
worin

R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, wobei mindestens einer der Reste R_{15} bis R_{17} Fluor, Chlor oder Brom bedeutet, und

R_{18} Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Phenyl bedeuten, und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 9 steht.

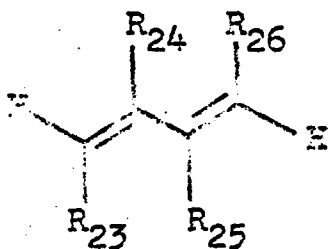
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als halogensubstituiertes Polyen ein Polyen der Formel



worin

R_{19} , R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Phenyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_{19} bis R_{22} für Fluor, Chlor oder Brom steht.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als halogensubstituiertes Polyen ein Polyen der Formel



worin

R_{23} , R_{24} , R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl oder Chlor bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_{23} bis R_{26} für Chlor steht.

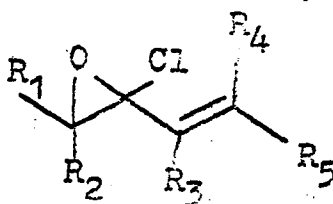
5

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als halogensubstituiertes Polyen 1,3-Dichlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien, 1-Chlor-butadien oder 2-Chlorbutadien einsetzt.

10

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Benzol, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorpropan, Tetrachlorkohlenstoff, Propionsäureäthylester oder Cyclohexan einsetzt.

15 8. 2-Chlor-vinyloxirane der Formel



worin

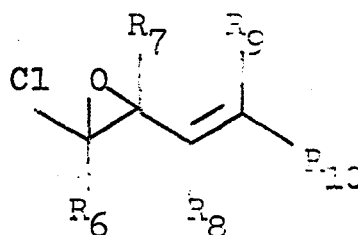
R_1 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Vinyl bedeuten, und

20 R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen,

wobei R_1 mit R_2 oder R_3 mit R_3 oder R_1 mit R_4 oder R_3 mit

25 R_4 einen carbocyclischen Ring bilden können.

9. 2-Chlor-vinyloxirane der Formel



worin

- 5 R_6 , R_7 und R_{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Vinyl bedeuten, und R_8 und R_9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, Phenyl, Cycloalkyl, Fluor, Chlor oder Brom stehen, wobei R_6 mit R_7 oder R_6 mit R_8 oder R_6 mit R_9 oder R_7 mit R_8 oder R_8 mit R_9 einen carbocyclischen Ring bilden können.
- 10

10. 2-Chlor-2-vinyl-oxiran, 2-Chlor-3-vinyl-oxiran, 2-Chlor-2-(1-chloräthenyl-)oxiran, 2-Chlor-3-(1-chloräthenyl-)oxiran, 2-Chlor-2-(2-chloräthenyl-)oxiran oder 2-Chlor-3-(2-chloräthenyl-)oxiran.
- 15



Europäisches
Patentamt

0000535
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0421

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 2 300 085</u> (INTEROX CHEM.) * Seiten 14-16; Patentansprüche *	1	C 07 D 303/08 C 07 D 301/14

X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, <u>41</u> (1976), Seiten 1648-1650 * Seite 1648; Formel 5 *	9	

P	<u>FR - A - 2 369 273</u> (PROPYLOX) * Seiten 17,18; Patentansprüche * & NL - A - 77 11685 & BE - A - 860 029 & DE - A - 2 747 762	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 07 D 303/08 C 07 D 301/14

P	<u>FR - A - 2 369 274</u> (PROPYLOX) * Seiten 19,20; Patentansprüche * & NL - A - 77 11681 & BE - A - 860 028 & DE - A - 2 747 761	1	

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19-10-1978	ALLARD	