



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 295 625 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 57/66
C 07 C 51/60

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 343 020 6	(22)	24.07.90	(44)	07.11.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Grosius, Paul, Dipl.-Chem.; Croizy, Jean-François, Dipl.-Chem., FR				
(73)	NORSOLOR S. A., 92080 PARIS LA DEFENSE, 18, Place des Reflets, Tour Aurore Cedex 5, FR				
(74)	Reitstötter, Kinzebach u. Partner, Patentanwälte, Sternwartstraße 4, W - 8000 München 80, DE				

(54) **Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid**

(55) Verfahren; Herstellung; Acryloylchlorid; Katalysator; Destillation; Addition; Polymerisation

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid durch Umsetzung von Acrylsäure mit Phenylchloroform in Anwesenheit wenigstens einer Lewis-Säure als Katalysator und wenigstens eines Polymerisationsinhibitors. Als Katalysator verwendet man Zinkoxid oder Zirkoniumtetrachlorid. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von mindestens 105°C durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Acryloylchlorid in hoher Reinheit und Ausbeute.

Patentansprüche:

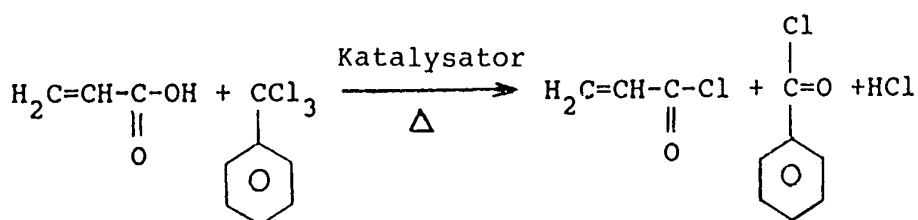
1. Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid durch Umsetzung von Acrylsäure mit Phenylchloroform in Anwesenheit wenigstens einer Lewis-Säure als Katalysator und wenigstens eines Polymerisationsinhibitors, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Katalysator Zinkoxid oder Zirkoniumtetrachlorid verwendet und daß man die Umsetzung bei einer Temperatur von mindestens 105°C durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Acrylsäure in die Reaktionsmischung gibt, die aus Phenylchloroform, dem Katalysator und dem Polymerisationsinhibitor besteht und die Temperatur auf mindestens 105°C bringt, wobei das gebildete Acryloylchlorid von Beginn der Acrylsäurezugabe an abdestilliert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Acrylsäure am Boden des Reaktors zugibt, der die Reaktionsmischung aus Phenylchloroform, Katalysator und Polymerisationsinhibitor enthält, wobei das gebildete Acryloylchlorid am Auslauf einer Destillationskolonne gewonnen wird, die am Ausgang des Reaktors in dessen oberem Bereich angebracht ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 105–180°C durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die gewählte Temperatur während der Zugabe der Acrylsäure hält und anschließend allmählich erhöht, um die Destillation des Acryloylchlorids zu ermöglichen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei Atmosphärendruck arbeitet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Acrylsäure und Phenylchloroform in im wesentlichen äquimolaren Mengen einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Katalysator in einer Menge im Bereich von 0,1–5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzter Acrylsäure, verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Polymerisationsinhibitor, der ausgewählt ist unter Hydrochinon, dem Methylether des Hydrochinons, Di-tert.-butyl-p-cresol, Phenothiazin und Kupferchlorid, in einer Menge von 0,05–2 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Acrylsäure, verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid durch Umsetzung von Acrylsäure mit Phenylchloroform.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

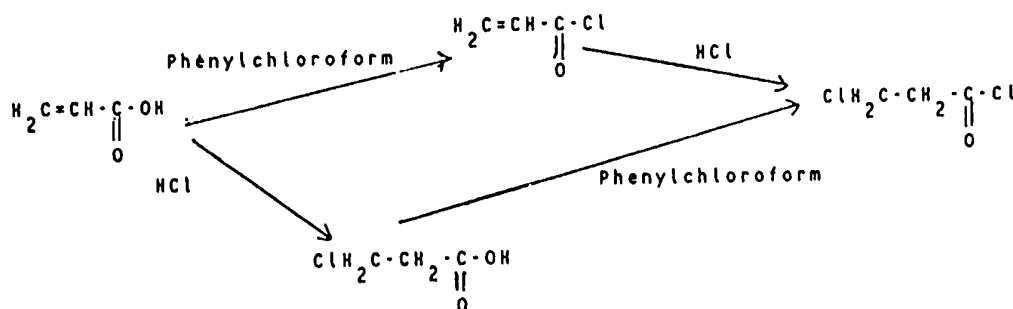
Acryloylchlorid ist ein sehr reaktives Zwischenprodukt für chemische Synthesen. Die Herstellung dieses Säurechlorids unter Anwendung üblicher reaktiver Verbindungen, wie Phosgen, Sulfonylchlorid, Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid etc., ist aufgrund der Bildung von HCl und der Reaktivität der Acrylsäuredoppelbindung schwierig. Die Verwendung dieser reaktiven Verbindungen hat eine nichtakzeptable Verringerung der Ausbeute zur Folge. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid basiert auf der Umsetzung von Acrylsäure mit Phenylchloroform in Anwesenheit einer Lewis-Säure als Katalysator und eines Polymerisationsinhibitors für die Acrylsäure. Bei dieser Reaktion wird gleichzeitig Benzoylchlorid gebildet. Die Reaktionsgleichung für diese Umsetzung, die eine Solvolyse des Phenylchloroforms durch Acrylsäure darstellt, ist folgendermaßen:



Die US-A-3691 217 beschreibt im Beispiel 19 die Herstellung von Acrylchlorid nach diesem Verfahren, wobei die Reaktion bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt wird und als Katalysator Zinn(IV)-chlorid verwendet wird.

Bei der Umsetzung von Acrylsäure mit Phenylchloroform können sich verschiedene Nebenprodukte bilden, und zwar durch Umsetzung von Acrylsäure und einem Säurechlorid (Bildung des Anhydrids und von HCl, die durch Temperaturerhöhung

begünstigt wird), durch Austauschreaktion von Benzoylchlorid mit Acrylsäure (Bildung von Benzoesäure) und – wie oben angegeben – durch Addition des Chlorwasserstoffs an die Acrylsäuredoppelbindung. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß das HCl besser mit Acrylsäure als mit deren Säurechlorid reagiert und daß, gleich welcher Reaktionsweg durchlaufen wird, 3-Chloracryloylchlorid als hauptsächliches Nebenprodukt erhalten wird:



Das erwähnte US-Patent bestätigt die gleichzeitige Bildung von 3-Chloracryloylchlorid, denn im Beispiel 19 ist angegeben, daß 20 Gew.-% dieser Verbindung gebildet werden. Die Bildung einer derartigen Menge dieser Verbindung steht einer industriellen Anwendung dieses Verfahrens entgegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Herstellung von Acryloylchlorid in hoher Reinheit und Ausbeute zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid zur Verfügung zu stellen, bei dem dieses in hoher Ausbeute und hoher Reinheit anfällt.

Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß die oben beschriebene Reaktion bei höheren Temperaturen und unter Verwendung anderer Katalysatoren als SnCl_4 durchgeführt werden kann. Dies steht im Gegensatz zu den Angaben im Stand der Technik, der, wenn Acrylsäure im Reaktionsgemisch vorhanden ist, mäßige Temperaturen aufgrund der geringen thermischen Stabilität dieser Säure empfiehlt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acryloylchlorid durch Umsetzung von Acrylsäure mit Phenylchloroform in Anwesenheit wenigstens einer Lewis-Säure als Katalysator und wenigstens eines Polymerisationsinhibitors, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der Katalysator ausgewählt ist unter Zinkoxid und Zirkoniumtetrachlorid und daß die Reaktion bei einer Temperatur von mindestens 105°C durchgeführt wird.

Man führt die Reaktion im allgemeinen mit einem im wesentlichen molaren Verhältnis an Acrylsäure und Phenylchloroform durch.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform gibt man Acrylsäure zu dem aus Phenylchloroform, dem Katalysator und dem Polymerisationsinhibitor bestehenden Reaktionsmilieu und bringt die Temperatur auf mindestens 105°C , wobei das gebildete Acryloylchlorid bereits mit Beginn der Zugabe von Acrylsäure abdestilliert.

Aufgrund der erfindungsgemäß zu wie Bildung von Acryloylchlorid mit besserer Qualität erforderlichen höheren Temperaturen und aufgrund des niedrigen Siedepunktes dieses Produktes ist es notwendig, eine sehr wirksame Kühlung vorzusehen, zumal das Produkt tränenreizend ist.

Die Acrylsäure wird vorzugsweise am Boden des Reaktors zugegeben, um zu verhindern, daß ein Verlust an Substanz durch Mitreißen mit HCl eintritt, um die Reaktion der Acrylsäure mit Phenylchloroform zu begünstigen und um die Addition von HCl an die Doppelbindung der Acrylsäure zu begrenzen infolge einer geringeren HCl-Konzentration. Das gebildete Acryloylchlorid wird am Auslauf einer Destillationskolonne gewonnen, die am oberen Teil des Reaktors am Ausgang angebracht ist. Die Acrylsäure wird mit einer Geschwindigkeit zugegeben, die abhängig ist von der Art der verwendeten Reaktionsapparatur und davon, wie leicht sich der gebildete Chlorwasserstoff entfernen und das flüchtige Acryloylchlorid kondensieren lassen.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von $105\text{--}180^\circ\text{C}$ durch. Insbesondere hält man die gewählte Temperatur während der gesamten Zugabe der Acrylsäure und erhöht sie dann allmählich, um die Destillation des Acryloylchlorids zu bewirken. Nach erfolgter Destillation gewinnt man das zurückgebliebene Benzoylchlorid durch Destillation, vorzugsweise unter vermindertem Druck. Die Umsetzung der Acrylsäure mit Phenylchloroform wird im allgemeinen bei Atmosphärendruck durchgeführt; sie kann aber auch bei einem höheren Druck als Atmosphärendruck durchgeführt werden.

Die Dauer der erfindungsgemäßen Reaktion hängt von der Menge des Katalysators und der Geschwindigkeit der Acrylsäurezugabe ab. Sie liegt insbesondere im Bereich von 0,5 bis 5 Stunden.

Man verwendet übliche Mengen an Katalysator und Polymerisationsinhibitor, die sich im Bereich von etwa 0,1–5 Gew.-% bzw. etwa 0,05–2 Gew.-%, bezogen auf die zur Anwendung kommende Menge an Acrylsäure, bewegen.

Beispiele für erfindungsgemäße brauchbare Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, der Methylether des Hydrochinons, Di-tert.-butyl-p-cresol, Phenothiazin und Kupferchlorid. Außerdem erfolgt eine Inhibierung der Polymerisation der Acrylsäure auch dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren in Anwesenheit von Luft durchgeführt wird.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu begrenzen. In den Beispielen sind die Prozentangaben auf das Gewicht bezogen. Das Beispiel 5 ist ein Vergleichsbeispiel.

Beispiele 1 bis 5

Allgemeine Verfahren

Die Parameter, die in den Beispielen variiert werden, und die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. In einen 1-Liter-Reaktor mit doppeltem Mantel, der mit einem zentralen mechanischen Rührer, einer adiabatischen Kolonne (etwa 15 theoretische Böden) und mit einem sehr wirksamen absteigenden Kühler ausgestattet ist, gibt man 0,4 g Hydrochinon (0,1 Gew.-%, bezogen auf Acrylsäure), die angegebene Menge Zinkoxid oder Zirkoniumtetrachlorid als Katalysator und 399,2 g Phenylchloroform (2 Mol; Reinheit: 97,9%).

Man bringt die Vorrichtung auf die angegebene Temperatur. Wenn diese Temperatur erreicht ist, gibt man am Boden des Reaktors während etwa 70 min mit Hilfe einer Dosierpumpe 144 g Acrylsäure (2 Mol) zu.

Die angegebene Temperatur wird während der gesamten Zugabe der Acrylsäure gehalten, wobei gleichzeitig die Destillation bei Atmosphärendruck erfolgt (Temperatur am Kopf der Kolonne: etwa 51°C). Nach erfolgter Zugabe der Acrylsäure wird die Temperatur allmählich bis auf etwa 180°C erhöht, um eine vollständige Destillation des Acryloylchlorids zu bewirken. Der bei der Reaktion gleichzeitig gebildete Chlorwasserstoff wird in eine mit Wasser gefüllte Falle geleitet.

Am Ende der Reaktion wird das gebildete Benzoylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert (Temperatur am Kopf der Kolonne: etwa 100°C; Druck: $6,7 \times 10^3$ Pa).

Tabelle

Beispiel	Katalysator		Temperatur, °C	Acryloylchlorid (Mol**)	3-Chloracryloylchlorid (Mol**)
1	ZnO	0,72 g	110	0,74	0,01
2	ZnO	0,72 g	162	0,74	0,005
3	ZrCl ₄	0,72 g	120	0,78	0,005
4	ZrCl ₄	2,06 g	120	0,78	0,005
5* (Vergl.)	ZnO	0,72 g	92	0,61	0,36

* Reaktionszeit 1 Stunde; die Reaktion wurde in zwei Stufen durchgeführt: Die eigentliche Reaktion und die Destillation der gebildeten Produkte.

** Pro Mol eingesetzter Acrylsäure.