

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3421/86

(51) Int.Cl.⁵ : **C07D 307/60**

(22) Anmeldetag: 23.12.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1992

(45) Ausgabetag: 26. 4.1993

(30) Priorität:

25.12.1985 JP 296114/85 beansprucht.
25.12.1985 JP 296115/85 beansprucht.
18. 4.1986 JP 89242/86 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
OSAKA (JP).

(56) Entgegenhaltungen:

JP-A2-59/199683 US-PS2163013 US-PS3045045

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ORGANISCHEN CARBONSÄUREANHYDRIDS

(57) Ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Carbonsäureanhydrids bei dem eine organische Carbonsäure mit einem niedrigen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von 5 bis 225 ppm. bezogen auf die organische Carbonsäure, eines oder mehrerer Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co, Ni, Mn, Fe, Na, K, Mg, Ba, Ca, Cu, Zn und Al, bei einer Temperatur von 20 bis 105 °C umgesetzt wird.

AT 395 975 B

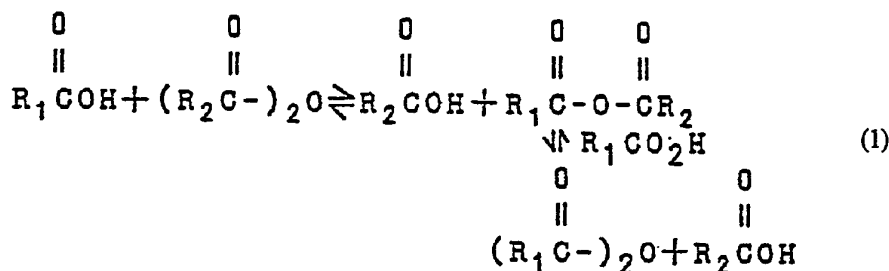
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Carbonsäureanhydrids durch Umsetzung einer organischen Carbonsäure mit einem niedrigen aliphatischen Säureanhydrid.

Aromatische Säureanhydride, insbesondere Pyromellithsäure-anhydrid (in der Folge als PMDA bezeichnet) und 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (in der Folge als BTDA bezeichnet) sind wichtige technische Ausgangsmaterialien, die weitverbreitet als Härter für hitzefeste Harze, wie Polyimid- oder Epoxyharze, verwendet werden.

Die Qualitätsprüfungen von PMDA und BTDA sind unterschiedlich und ihre Auswahl erfolgt in Abhängigkeit von der beabsichtigten Anwendung. In letzter Zeit wird nicht nur eine hohe Reinheit, sondern auch ein niedriger Verfärbungsgrad bei diesen Produkten gefordert. Die Produkte mit geringer Reinheit und starker Verfärbung sind von geringem technischen Wert.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von BTDA und PMDA umfassen (1) eines, bei dem eine entsprechende freie Säure auf eine hohe Temperatur erhitzt wird, (2) eines, bei dem die freie Säure zusammen mit einem Säureanhydrid, wie Essigsäureanhydrid, erhitzt wird, und (3) eines, bei dem eine entsprechende Alkyl-substituierte Verbindung in der Gasphase oxidiert und sodann dehydratisiert wird. Von diesen Verfahren erfordern die Verfahren (1) und (3) so hohe Temperaturen von mehr als 200 °C, daß ein stark verfärbtes Produkt erhalten wird. Obgleich mit dem Verfahren (2), bei dem ein Säureanhydrid verwendet wird, ein Produkt mit relativ geringem Verfärbungsgrad erhalten werden kann, ist es gewöhnlich schwierig, ein Produkt mit einer Reinheit von 99 % oder mehr herzustellen, auch dann nicht, wenn man die Reaktionstemperatur erhöht, die Reaktionszeit verlängert oder die Menge an eingesetztem Säureanhydrid erhöht; es wird dabei höchstens der Verfärbungsgrad verschlechtert.

Unter den verschiedenen bekannten Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureanhydriden ist jenes, bei dem ein Säureanhydrid, wie Essigsäureanhydrid, verwendet wird, das industriell vorteilhafteste Verfahren, da keine spezielle Reaktionsanlage erforderlich ist. Es wird angenommen, daß der Mechanismus dieser Reaktion nach der folgenden Gleichung (1) abläuft, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch Wärmezufuhr gewöhnlich erhöht wird.



worin jeder der Substituenten R₁ und R₂ eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe od. dgl. darstellt.

Die herkömmliche Technik, gemäß welcher die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, indem man auf eine hohe Temperatur von 100 °C oder mehr erhitzt, bringt Probleme mit sich, weil das Ausgangssäureanhydrid und das resultierende Säureanhydrid eine relativ geringe Wärmestabilität besitzen. Wenn man beispielsweise Essigsäureanhydrid als Ausgangsmaterial einsetzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Essigsäure und eines Ketens, welches zu einer teerartigen Substanz polymerisiert.

Nach eingehenden Nachforschungen, betreffend die Herstellung von BTDA oder PMDA, wurde gefunden, daß das Produkt mit hoher Reinheit und mit niedrigem Verfärbungsgrad unter milden Bedingungen in ziemlich kurzer Zeit gewonnen werden kann, wenn man die Umsetzung bzw. die Austauschreaktion zwischen einem aliphatischen Carbonsäureanhydrid und einer Carbonsäure in Gegenwart eines speziellen Metallions als Katalysator durchführt.

Demnach betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Carbonsäureanhydrids durch Umsetzung einer organischen Carbonsäure mit einem niedrigen aliphatischen Säureanhydrid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umsetzung der organischen Carbonsäure mit dem niedrigen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von 5 bis 225 ppm, bezogen auf die organische Carbonsäure, eines oder mehrerer Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co, Ni, Mn, Fe, Na, K, Mg, Ba, Ca, Cu, Zn und Al, und bei einer Temperatur von 20 bis 105 °C durchgeführt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere die aromatischen Säureanhydride mit hoher Reinheit und einem niedrigen Verfärbungsgrad unter milden Bedingungen in kurzer Zeit erhalten werden.

Das Metallion wird in Form seiner Salze, wie dem Nitrat oder Acetat, oder, alternativ, seines Hydroxids oder Chlorids, angewendet.

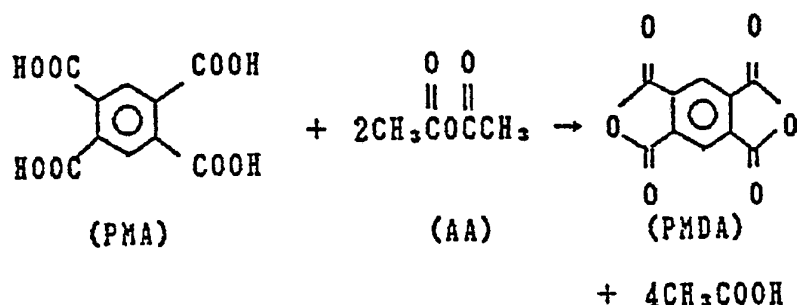
Von den oben genannten Metallionen sind Co, Ni, Mn und Mg im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt.

Die niedrigen aliphatischen Säureanhydride sind vorzugsweise solche mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Essigsäure- und Propionsäureanhydrid. Sie können entweder allein oder in Form eines ihrer Gemische verwendet werden.

Die aromatischen Carbonsäuren, bei denen eine Carboxylgruppe an den aromatischen Kern gebunden ist, sind unbeschränkt einsetzbar und umfassen beispielsweise Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren. Von diesen sind erfindungsgemäß Polycarbonsäuren, bei denen sich die Carboxylgruppe in o- oder p-Stellung befinden, bevorzugt. Beispielsweise hierfür sind Benzoesäure, Phthalsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäure und 2,2',3,3'-Diphenyltetracarbonsäure sowie 2,2-Bis(3,4-di-carboxyphenyl)propan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfon und Bis(3,4-dicarboxyphenyl)äther.

Diese aromatischen Carbonsäuren können halogenierte Säuren sein, deren Kern beispielsweise durch Chlor substituiert ist.

Die Reaktion beispielsweise von Pyromellitsäure (PMA) mit Essigsäureanhydrid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Die Reaktionstemperatur liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bei 20 °C bis etwa um den Siedepunkt des Dehydratisierungsmittels (niedriges aliphatisches Säureanhydrid) und insbesondere, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen, vorzugsweise bei 50 bis 105 °C.

Das Dehydratisierungsmittel wird in einer zur verwendeten organischen Carbonsäure wenigstens äquivalenten Menge eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge von 1,5 bis 2,5 Äquivalenten pro Äquivalent der genannten Säure, da es auch als Lösungsmittel in der Reaktion verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ohne Schwierigkeiten durchführbar, indem man lediglich eine katalytische Menge eines Salzes oder eines Hydroxids des vorgenannten Metalls oder der Metalle zu einem Gemisch des organischen Carbonsäureanhydrids und der Carbonsäure hinzufügt.

Erfindungsgemäß wird das Metallion in Form seines Salzes, wie z. B. des Nitrats oder Acetats, oder, alternativ, seines Hydroxids oder Chlorids, verwendet. Von den genannten Metallionen sind, von Gesichtspunkt der Reaktionsgeschwindigkeit aus gesehen, Co, Ni und Mn besonders bevorzugt.

Die Metallionen müssen, damit sie ihre katalytische Wirkung entwickeln, in einer Menge von wenigstens 5 ppm im Reaktionssystem zugegen sein.

Die organischen Carbonsäureanhydride sind Fettsäureanhydride mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid. Sie können auch in Form ihrer Gemische eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß sind die Carbonsäuren nicht auf besondere Arten beschränkt und es können alle die, welche in der Austauschreaktion mit dem Säureanhydrid in die entsprechenden Anhydride umgewandelt werden können, eingesetzt werden. Sie umfassen aliphatische, aromatische, alicyclische und heterocyclische Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und andere Polycarbonsäuren. Von diesen sind aliphatische Carbonsäuren bevorzugt.

Beispiele von Carbonsäuren sind Propionsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phenylpropionsäure, Monochloressigsäure und Acrylsäure.

Die Reaktionstemperatur wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsmaterialien gewählt. Gewöhnlich liegt die Reaktionstemperatur vorzugsweise im Bereich von 10 °C bis um den Siedepunkt des Ausgangsmaterials oder des Produktes.

Das organische Carbonsäureanhydrid wird erfindungsgemäß in einer Menge von wenigstens 1 Äquivalent pro Äquivalent der Carbonsäure eingesetzt. Wenn beabsichtigt ist, das Anhydrid in einer geringstmöglichen Menge zu

verwenden, so wird die gebildete Säure (wie Essigsäure im Falle der Verwendung von Essigsäureanhydrid) aus dem Reaktionssystem durch Destillation od. dgl. entfernt. In diesem Falle ist eine im wesentlichen stöchiometrische Menge an Essigsäureanhydrid ausreichend. Auch wenn das betreffende Anhydrid aus dem Reaktionssystem in Form von Kristallen abgetrennt wird, kann das gewünschte Verfahrensprodukt unter Einsatz einer im wesentlichen

Wenn der erfindungsgemäß vorgeschlagene Katalysator verwendet wird, so ist die Reaktion in kurzer Zeit unter milden Bedingungen beendet und wird die Bildung von Teersubstanzen verhindert. Weiters ermöglicht die Erfindung die Herstellung einer wärmostabilen Substanz.

In den Zeichnungen zeigen

(1) die Figuren 1, 2, 3, 4, 5 und 6 graphische Darstellungen, welche die Ergebnisse der Beispiele 2, 3, 4, 5, 7 bzw. 10 veranschaulichen,

(2) die Figuren 7 und 8 graphische Darstellungen, welche die Ergebnisse der Beispiele 13 und 14 veranschaulichen, und

(3) die Figuren 9 und 10 die Reaktionsgeschwindigkeit in den Beispielen und im Vergleichsbeispiel.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde der Verfärbungsgrad (APHA) nach dem Lösen von 5 g der Probe in 50 ml Aceton ermittelt.

Vergleichsbeispiel 1:

90 g Pyromellithsäure (PMA) mit einer Reinheit von 98 % und 152 g Essigsäureanhydrid (AA) (Molverhältnis von AA/PMA = 4,26) wurden in einen Kolben eingebracht und die Gefäßtemperatur wurde unter Rühren in einer Stunde auf 130 °C erhöht. Die Temperatur wurde 5 Stunden lang auf 130 °C gehalten und sodann in einer Stunde auf 25 °C gesenkt.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, wobei feuchte Kristalle erhalten wurden, die im Vakuum getrocknet wurden, um 69,2 g weißes PMDA zu erhalten. Das Produkt hat eine Reinheit von 98,3 % und einem APHA von 35. Die Ausbeute betrug 89,6 %.

Vergleichsbeispiele 2 und 3:

Die verfahrensweise gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Menge an zugeführtem AA und die Reaktionszeit geändert wurden. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen des Vergleichsbeispiels 1 in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Vergleichs- beispiel	AA/PMA (Molverhältnis)	Reaktionszeit (h)	Reinheit des PMDA (%)	APHA
1	4.26	5	98.3	35
2	4.32	7	98.5	45
3	5.08	5	98.0	45

Die Tabelle 1 zeigt, daß bei Abwesenheit des Metallions die Reinheit von PMDA auch bei Erhöhung der zugeführten Menge an AA oder der Verlängerung der Reaktionszeit nicht verbessert werden konnte.

Beispiel 1:

Die Umsetzung wurde in der im Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 0,1 g Kobaltnitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ als Katalysator ($\text{Co}/\text{PMA} = 225 \text{ ppm}$) zugegeben wurde. Es wurden 69,3 g weißes PMDA erhalten. Das Produkt hatte eine Reinheit von 99,5 % und einen APHA von 35. Die Ausbeute betrug 89,6 %.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4:

90 g PMA mit einer Reinheit von 98 % und 152 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht und die Gefäßtemperatur wurde unter Rühren in 1 h auf 70 °C erhöht. Sodann wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Im Verlauf der Umsetzung wurden aus der Reaktionsflüssigkeit zu gegebenen Zeitintervallen Proben entnommen und der GC-Analyse unterworfen, um die Umsetzung von PMA zu PMDA

festzustellen. Der oben beschriebene Vorgang wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 0,1 g Kobaltnitrat als Katalysator zugesetzt wurden und das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung bei einer Gefäßtemperatur von 70 °C geprüft wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 angegeben. Das in Beispiel 2 erhaltene PMDA hatte eine Reinheit von 99,3 % und einen APHA von 25.

Aus Fig. 1 geht hervor, daß, wenn der Katalysator verwendet wird, die Reaktion in einer kurzen Zeitperiode auch bei niedriger Temperatur beendet war und daß daher ein farbloses Produkt von ziemlich hoher Qualität erhalten werden konnte.

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 5:

Die Verfahrensweise gemäß Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 4 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Temperatur auf 20 °C geändert wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt.

Beispiel 4:

Die Verfahrensweise gemäß Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 100 mg Kobaltacetat $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 110 mg Eisen(II)-sulfat $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, 100 mg Kalziumnitrat $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 47 mg Kaliumnitrat, 110 mg Nickelnitrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mg Manganacetat $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 100 mg Natriumnitrat oder 350 mg Aluminiumnitrat $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ als Katalysator zugesetzt wurden. Das Verhältnis zwischen der Reaktionszeit und der Umwandlung in jedem Falle ist in Fig. 3 angegeben. Bei der Verwendung von Kobaltacetat oder Nickelnitrat war die Reaktion vor der Temperaturerhöhung beendet.

Beispiel 5:

150 g 3,3',4'-Benzophenontetracarbonsäure (BTCA) mit einer Reinheit von 99,5 % und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht. 100 mg Kobaltnitrat, 36 mg Manganhydroxid, 128 mg Zinkacetat oder 23 mg Kupfer(I)-chlorid wurden als Katalysator hinzugefügt. Die Temperatur wurde in 1 h auf 70 °C erhöht und sodann die Umsetzung bei 70 °C durch Gaschromatographie verfolgt, um die in Fig. 4 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

Wenn kein Katalysator verwendet wurde, waren 9 bis 10 Stunden zur Beendigung der Reaktion erforderlich. Wenn Kobalt oder Magnesium verwendet wurde, war die Reaktion vor der Temperaturerhöhung beendet. Wenn Kupfer oder Zink verwendet wurden, war die Reaktion in 4 h beendet.

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 7:

150 g BTCA mit einer Reinheit von 99,5 % und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht. In Beispiel 6 wurde Kobaltnitrat als Katalysator, in Beispiel 7 kein Katalysator zugesetzt. Das Gemisch wurde auf eine Reaktionstemperatur von 105 °C während 4 h erhitzt und sodann auf 25 °C abgekühlt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, um weiße Kristalle zu erhalten, die im Vakuum getrocknet wurden, um BTDA zu gewinnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Katalysator	Co/BTCA (ppm)	Ausbeute	Reinheit
Beispiel 6	Zusatz von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	135	91.0 %	99.3 %
Verbindung Beispiel 7	keiner	0	91.0 %	98.5 %

Vergleichsbeispiel 8:

Die Umsetzung wurde in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 0,11 g Chromacetat als Katalysator verwendet wurden. Es waren 7 bis 8 h zur Beendigung der Reaktion erforderlich und es konnte keine katalytische Wirkung festgestellt werden.

Vergleichsbeispiel 9:

Die Reaktion wurde in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 37 mg Sn(II)-chlorid als Katalysator verwendet wurden. Es waren 6 bis 7 h zur Beendigung der Reaktion erforderlich und es konnte keine katalytische Wirkung festgestellt werden.

Beispiel 7:

100 g BTCA, 157 g Propionsäureanhydrid und 154 mg Kobaltnitrat wurden in einen Kolben eingebracht und die Temperatur wurde in 1 h auf 100 °C erhöht. Die Umsetzung wurde verfolgt, um die in Fig. 5 gezeigten Ergebnisse zu erhalten.

Die Umsetzung wurde in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Menge an Kobaltnitrat auf 15 mg reduziert wurde (Co-Konzentration in Reaktionssystem: 12 ppm). Die Reaktion war in 2 h beendet und es wurde eine ausreichende katalytische Wirkung festgestellt.

Beispiel 9:

Die Umsetzung wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß ein Gemisch von 0,1 g Kobaltnitrat und 0,1 g Manganacetat als Katalysator verwendet wurden. Das erhaltene PMDA hatte eine hohe Reinheit von 99,8 %.

Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel 10:

90 g PMA mit einer Reinheit von 98 % und 152 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht und die Gefäßtemperatur unter Rühren in 1 h auf 70 °C erhöht. Sodann wurde die Umsetzung bei dieser Temperatur durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion wurden aus der Reaktionsflüssigkeit Proben in gegebenen Zeitintervallen entnommen und der GC-Analyse unterworfen, um die Umwandlung von PMA zu PMDA zu ermitteln. Dieselbe Arbeitsweise wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß Bariumhydroxid als Katalysator zugesetzt und das Verhältnis zwischen Reaktionszeit und Umwandlung geprüft wurde, während die Gefäßtemperatur auf 70 °C gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 angegeben.

Beispiel 11:

150 g 3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäure (BTCA) mit einer Reinheit von 99,5 % und 184 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht. 84 mg Bariumhydroxid wurden hinzugefügt und die Temperatur in 1 h auf 70 °C erhöht. Die Umsetzung war in 3,5 h beendet.

Wenn kein Katalysator verwendet wurde, waren für die Beendigung der Reaktion 9 bis 10 h erforderlich. Es war daher die katalytische Wirksamkeit von Bariumhydroxid offensichtlich.

Beispiel 12:

150 g BTCA mit einer Reinheit von 99,5 % und 180 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht. 46 mg Kalziumhydroxid wurden als Katalysator hinzugefügt. Die Temperatur wurde in 1 h auf 70 °C erhöht, wonach die Umsetzung gaschromatographisch verfolgt wurde. Die Umsetzung war 30 min nach der Temperaturerhöhung beendet. Demnach war die Reaktionsgeschwindigkeit höher und die Katalysatorwirkung ausgeprägter als die, welche bei Verwendung von Kalziumnitrat erzielt wurden.

Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel 11:

102 g Essigsäureanhydrid und 74 g Propionsäure wurden in einen Kolben eingebracht und die Temperatur wurde in 1 h auf 70 °C erhöht. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt, während die Temperatur auf 70 °C gehalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Fig. 7 gezeigt, der zu entnehmen ist, daß 2 h zur Erreichung einer Gleichgewichtsreaktion erforderlich waren (siehe ausgezogene Linien in Fig. 7).

Wenn die oben beschriebene Arbeitsweise wiederholt wurde, mit der Ausnahme, daß 0,8 g Kobaltnitrat als Katalysator verwendet wurden, so erreichte die Reaktion das Gleichgewicht nach 10 min langem Rühren bei 20 °C (siehe unterbrochene Linien in Fig. 7). Es fand keine Bildung teerartiger Produkte statt.

Beispiel 14:

88,5 g Bernsteinsäure und 153 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht und die Temperatur wurde in 1 h auf 50 °C erhöht. Das Verhältnis von Nebenprodukt-Essigsäure zu Essigsäureanhydrid wurde gaschromatographisch verfolgt, während die Temperatur auf 50 °C gehalten wurde (siehe ausgezogene Linie in Fig. 8).

Wenn die Umsetzung unter denselben wie oben angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde, mit der Ausnahme, daß 0,1 g Kobaltnitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ zugesetzt wurde, war die Umsetzung noch vor der Beendigung der

Temperaturerhöhung beendet. Wenn die Menge an Kobaltnitrat auf 20 mg reduziert wurde, konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden (siehe die unterbrochene Linie in Fig. 8). Es fand keine Bildung von teerartigen Produkten statt.

5 Beispiele 14 bis 17, Vergleichsbeispiel 12:

200 g Äthylacetat, 32,5 g Monochloressigsäure (MCA) und 25 g Katalysator von der in der Tabelle 3 angegebenen Art wurden in einen 500 ml-Trennkolben eingebracht und das Gemisch auf eine der Tabelle 3 entnehmbaren Temperatur erhitzt. Bei der gegebenen Temperatur wurden 17,5 g Essigsäureanhydrid (AA) zum Gemisch hinzugefügt und wurde die Umsetzung weitergeführt. Nach dem Zusatz des Essigsäureanhydrids wurden in Abständen von 5, 30 und 60 min Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und auf Monochloressigsäure und Acetaldehyd gaschromatographisch analysiert. Eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wurde nach folgender Gleichung errechnet:

$$\frac{d(\text{MCA})}{dt} = k (\text{MCA})^2 \times (\text{AA})$$

Die Ergebnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

20 Tabelle 3

	Katalysator	Menge (ppm)	Reaktionstemp. (°C)	k (l ² /mol ² · hr)
25	Beispiel 14	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	100 "	40 60 28.4 49.7
30	Beispiel 15	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	"	40 20.0
35	Beispiel 16	MgCl ₂	" "	40 60 95.9 113.1
40	Beispiel 17	CaCl ₂	" "	40 60 51.0 70.8
45	Vergleichsbeispiel 12	keiner	0 "	40 60 4.9 9.5

45 Beispiel 18 und Vergleichsbeispiel 13:

50 g Itaconsäure und 78,5 g Essigsäureanhydrid wurden in einen Kolben eingebracht. Hierauf wurden 0,09 g Magnesiumacetat der Formel Mg(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O als Katalysator zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40 °C erhitzt, um die Reaktion einzuleiten. Der Beginn der Reaktion, d. i. der Zeitpunkt Null, wurde an der Stelle gewählt, an welcher die Reaktionstemperatur 40 °C erreichte. Sodann wurde das Verhältnis der gebildeten Essigsäure zum Essigsäureanhydrid periodisch gaschromatographisch ermittelt.

Getrennt hievon wurden Vergleichstests in derselben wie oben beschriebenen Weise durchgeführt, mit der Ausnahme, daß kein Magnesiumacetat zugesetzt wurde.

Die Ergebnisse sind der Fig. 9 zu entnehmen.

55 Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Anhydritisierung in den Beispielen, in denen der Katalysator verwendet wurde, während der Erhitzungsperiode nahezu beendet war. Es ist zu erwarten, daß das Beispiel bei einer niedrigeren Temperatur wirksam nachvollzogen werden kann.

Die Reaktionszeit wurde im Beispiel im Vergleich zum Vergleichsbeispiel, in dem kein Katalysator verwendet wurde, um 1/7 verkürzt.

Beispiel 19 und Vergleichsbeispiel 14:

5 50 g Itaconsäure und 43,2 g Essigsäureanhydrid mit einem Molverhältnis der ersteren zum letzteren von 1 wurden mit 0,09 g Magnesiumacetat vermischt. Die Umsetzung wurde in der in Beispiel 18 beschriebenen Weise durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 gezeigt. Die Umsetzung war in 1,5 h beendet.

Getrennt hievon wurden Itaconsäure und Essigsäureanhydrid in einer vierfachen Menge, bezogen in Molen auf die Itaconsäure, unter vermindertem Druck auf 60 und 70 °C erhitzt. Die Anhydratisierungsreaktion wurde 10 durchgeführt, während die Essigsäure abgeführt wurde. Diese Methode wurde in D'ALELLO, Gaetano F., Huemer, T. F., Journal of Polymer Science, Polym. Chem. Ed. Bd. 5, Nr. 2, S. 307-321 (1967) beschrieben. Die Produktflüssigkeit wurde braun und es konnte kein farbloses Produkt erhalten werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Reaktionsgemisch lange Zeit auf 60 bis 70 °C erhitzt wurde.

Es hat sich erwiesen, daß der Katalysator dahingehend wirksam ist, die Reaktion bei niedriger Temperatur 15 während kürzerer Zeit durchzuführen, als dies bei den Vergleichsbeispielen möglich war, und daß überdies eine Verfärbung vermieden wird.

PATENTANSPRÜCHE

25 1. Verfahren zur Herstellung eines organischen Carbonsäureanhydrids durch Umsetzung einer organischen Carbonsäure mit einem niedrigen aliphatischen Säureanhydrid, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung der organischen Carbonsäure mit dem niedrigen aliphatischen Säureanhydrid in Gegenwart von 5 bis 225 ppm, bezogen auf die organische Carbonsäure, eines oder mehrerer Metallionen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co, Ni, Mn, Fe, Na, K, Mg, Ba, Ca, Cu, Zn und Al, und bei einer Temperatur von 20 bis 105 °C durchgeführt wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Carbonsäure eine aromatische Carbonsäure mit wenigstens einer Carboxylgruppe am aromatischen Ring eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallion aus der Gruppe umfassend Co, Ni, Mn, Fe, Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn und Al ausgewählt ist.

35 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallion aus der Gruppe umfassend Co, Ni, Mn und Mg ausgewählt ist.

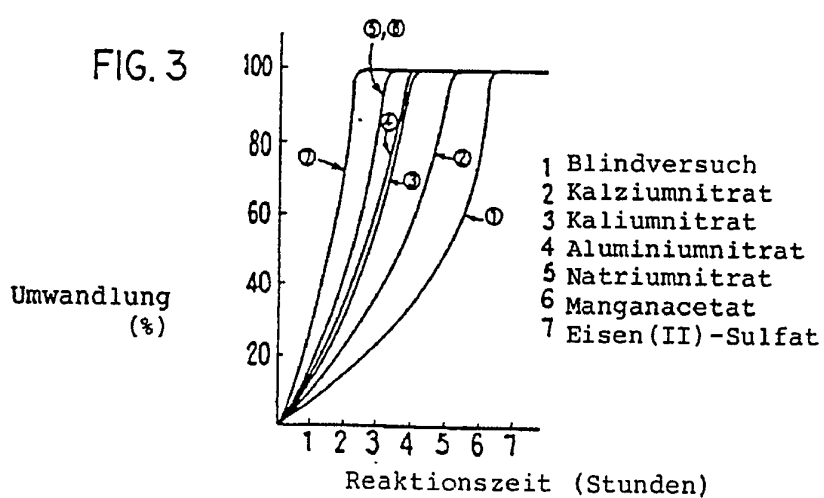
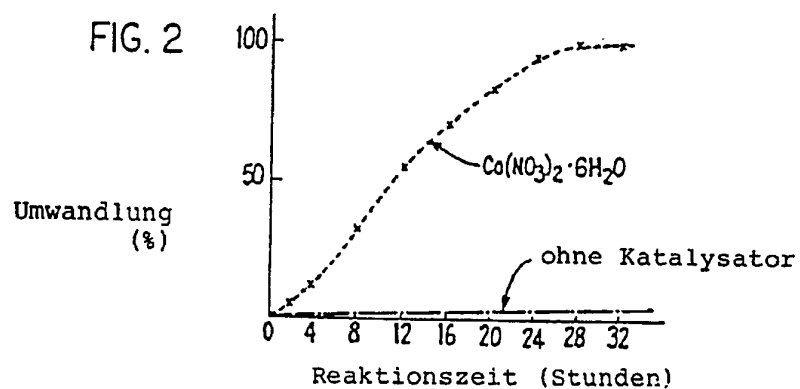
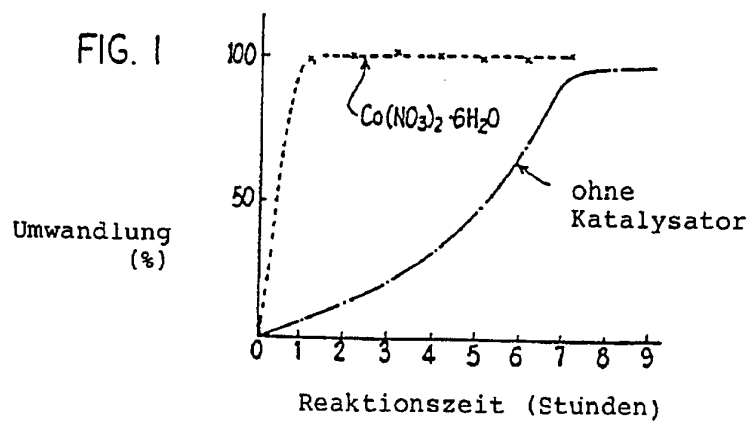
40 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Carbonsäure eine aromatische Polycarbonsäure bei der die Carboxylgruppen am aromatischen Ring zueinander in ortho-Stellung liegen, eingesetzt wird.

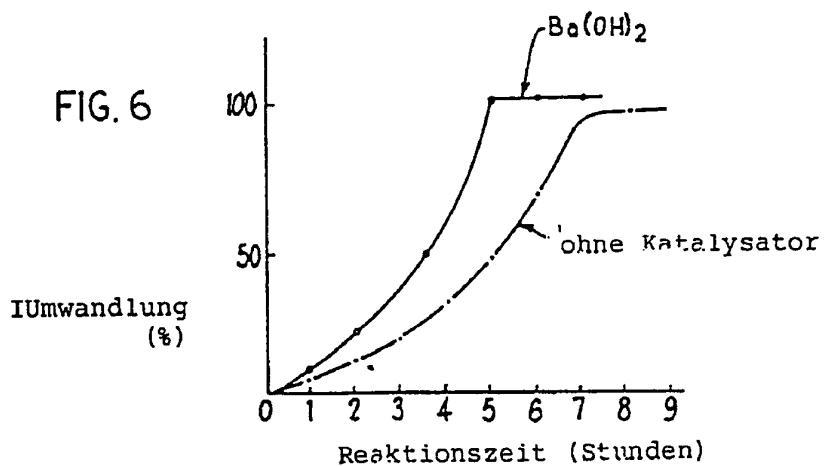
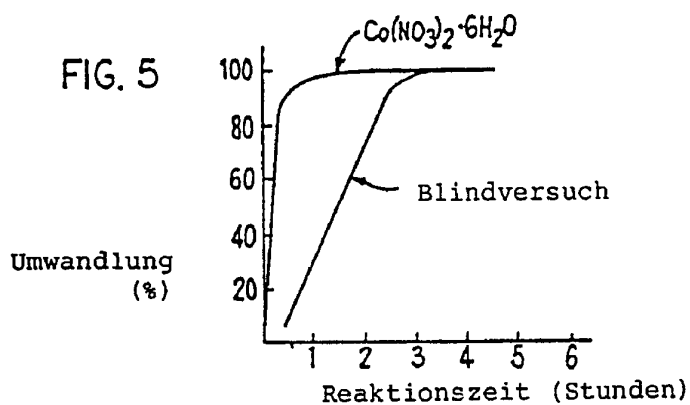
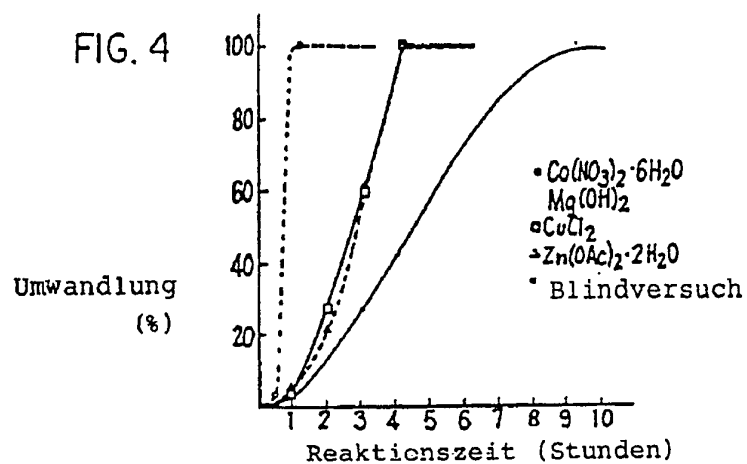
45 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein niedriges aliphatisches Säureanhydrid mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein niedriges aliphatisches Säureanhydrid mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.

50 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als niedriges aliphatisches Säureanhydrid Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid eingesetzt wird.

Hiezu 4 Blatt Zeichnungen





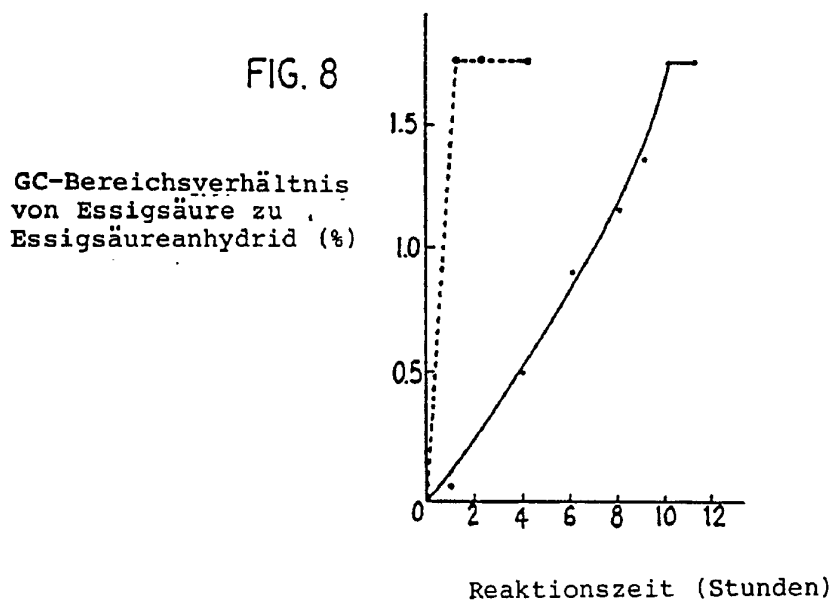
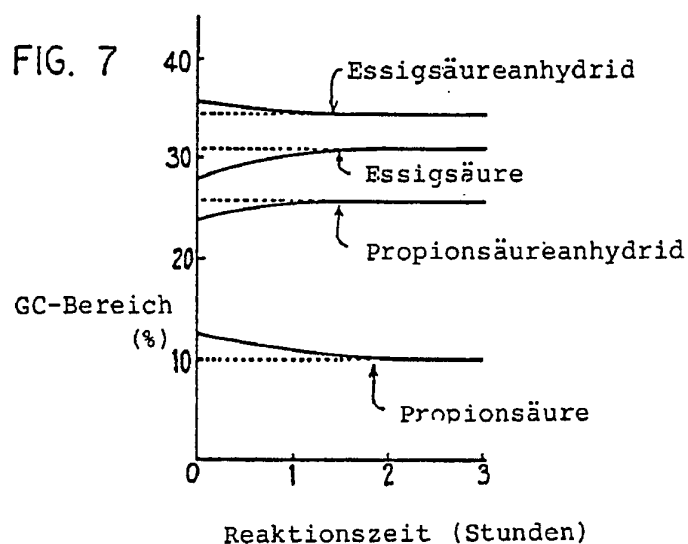


FIG. 9

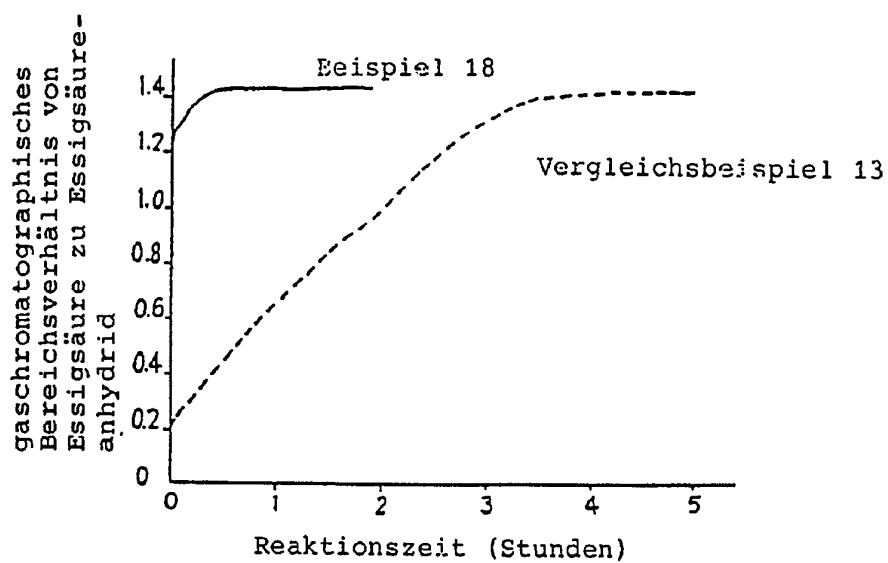


FIG. 10

