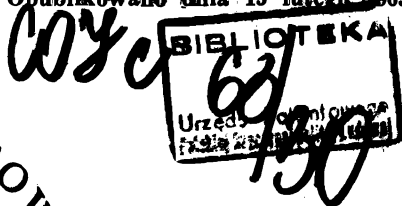


Opublikowano dnia 15 lutego 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46678

Kl. 12 o, 14
Kl. internat. C 07 c

Chemische Werke Witten G. m. b. H.

Witten, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania dwuchloru kwasu tereftalowego

Patent trwa od dnia 28 listopada 1960 r.

Pierwszeństwo: 21 grudnia 1959 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Znane są reakcje pomiędzy trójchlorobenzenem i kwasami karboksylowymi, szczególnie kwasem octowym, w których otrzymuje się chlorek benzoilu i odpowiednie chlorki kwasów karboksylowych.

Według danych Rabjohn'a (J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) str. 79 do 81) analogicznie przebiega reakcja pomiędzy α, α' — sześciochloro-p-ksylenem i kwasami alifatycznymi, a w szczególności kwasem octowym, dając dwuchlorek kwasu tereftalowego i odpowiedni alifatyczny chlorek kwasowy. Reakcja ta przebiega z małą wydajnością i z tego powodu nie nadaje się do wytwarzania tych chlorków, podczas gdy reakcja z kwasem ftalowym i bursztynowym daje mieszaniny nie dające się w prosty sposób rozdzielić. Rabjohn przeprowadził więc zmydlenie α, α' sześciochloro-p-ksyleny za pomocą reakcji z kwasem maleinowym, który tworzy przy tym bezwodnik kwasu maleinowego. Przy tej reakcji

wykorzystane zostają tylko dwa spośród sześciu atomów chloru α, α' — sześciochloro-p-ksyleny do utworzenia chlorku kwasu, podczas gdy cztery dalsze utracone zostają w postaci chlorowodoru.

Stwierdzono, że α, α' — sześciochloro-p-ksylen można przeprowadzić z doskonałą wydajnością w dwuchlorek kwasu tereftalowego, jeżeli α, α' — sześciochloro-p-ksylen podda się reakcji z równocząsteczkowymi ilościami kwasu mono-, dwu-, lub trójchlorooctowego, podgrzewając mieszaninę do wyższych temperatur, korzystnie temperatur 80—120°C. Wskazany jest dodatek kwaśnych katalizatorów oraz w niektórych przypadkach mieszanie. Kwaśnymi katalizatorami mogą być przykładowo chlorek cynku lub chlorek żelazowy.

Przez reakcję prowadzoną sposobem według wynalazku powstaje nieoczekiwanie z doskonałą wydajnością mieszanina chlorku chloroacety-

lu i dwuchloru kwasu tereftalowego, dająca się łatwo rozdzielić za pomocą destylacji na czyste chlorki kwasowe. W reakcji tej wykorzystane zostają do powstania chlorków kwasowych cztery atomy chloru z wprowadzonego do reakcji α, α' — sześciochloro-p-ksylenu.

Tworzenie się dwuchloru kwasu tereftalowego było zupełnie nieoczekiwane, ponieważ w reakcji α, α' — sześciochloro-p-ksylenu z kwasem octowym nie podstawionym chlorowcem powstają tylko małe ilości dwuchloru kwasu tereftalowego oraz mieszanina kompleksowa niedestylujących produktów.

Sposób według wynalazku stanowi również doskonałą metodę otrzymywania czystych chlorków chloroacetylowych, które otrzymuje się z niewystarczającą wydajnością z odpowiedniego kwasu chlorooctowego i znanych środków chlorydujących, np. z chlóru tionyłu.

Reakcję według wynalazku korzystnie prowadzi się w ten sposób, że 1 mol α, α' — sześciochloro-p-ksylenu stapia się mieszając z 2 mola mi kwasu chlorooctowego i po dodaniu katalizatora ogrzewa do temperatury 100°C, aż do zakończenia wydzielania chlorowodoru. Katalizator dekantuje się lub inaktywuje przez dodatek inhibitora, takiego jak dwuetyloamid kwasu laurynowego. Mieszaninę wytworzonych chlorków kwasowych rozdziela się przez destylację na dwuchlorek kwasu tereftalowego i stosownie do surowca wyjściowego odpowiednie chlorki kwasów chlorooctowych.

Przykład I. 284 g kwasu monochlorooctowego (3 mole) stapia się z 469 g α, α' — sześciochloro-p-ksylenu (1,5 mole). Po dodaniu 0,5 g chlorku żelazowego (III) wydzieli się w temperaturze 80°C silnie chlorowódór. Po 3 godzinach wydzielanie chlorowodoru jest zakończone.

Mieszaninę reakcyjną destyluje się po dodaniu 0,5 g dwuetyloamidu kwasu laurynowego, przy czym przechodzi najpierw w temperaturze 102—110°C przy ciśnieniu atmosferycznym 314 g chlorku chloroacetylowego, co odpowiada 93% wydajności teoretycznej. Następnie destylację prowadzi się pod próżnią, otrzymując w temperaturze 140—148°C i ciśnieniu 15 mm 236 g dwuchloru kwasu tereftalowego, co odpowiada 7,8% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 163 g kwasu trójchlorooctowego (1 mol) i 156 g α, α' — sześciochloro-p-ksylenu (0,5 mola) ogrzewa się mieszając z 5 g świeżo stopionego chlorku cynku w temperaturze 100—110°C, aż do osłabnięcia wydzielania chlorowodoru. Następnie chlorek cynku dekantuje się i destyluje. Otrzymuje się w temperaturze 100—110°C i przy ciśnieniu 760 mm 168 g chlorku trójchloroacetylowego, co odpowiada 93% wydajności teoretycznej. Następnie destyluje się pod próżnią w temperaturze 140—148°C przy ciśnieniu 15 mm i otrzymuje 84 g dwuchloru kwasu tereftalowego, co odpowiada 83% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwuchloru kwasu tereftalowego, znamieny tym, że α, α' — sześciochloro-p-ksylen poddaje się reakcji z równocząsteczkowymi ilościami kwasu mono-, dwu- lub trójchlorooctowego, ogrzewając do wyższych temperatur, korzystnie do temperatury 80—120°C, przy czym korzystne jest dodawanie kwaśnych katalizatorów, zwłaszcza chlorku cynku lub chlorku żelaza, przy ewentualnym mieszanii.

Chemische Werke Witten G. m. b. H.

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy