



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.XII.1963 (P 103 160)

Pierwszeństwo: 07.XII.1962
Niemiecka Republika
Federalna

Opublikowano: 20.VI.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

67/02

UKD

IOTEK

Właściciel patentu: Chemische Werke Witten Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Witten/Ruhr (Niemiecka Republika Federalna)

Urzędu P
Państwa Rzeczypospolitej

**Sposób wytwarzania estrów arylowych alifatycznych lub
alicyklicznych kwasów jedno- lub wielokarboksylowych**

1

Estry aryłowe kwasów karboksylowych otrzymywano dotąd przeważnie na drodze reakcji chloru kwasu karboksylowego z odpowiednim fenolem w obecności alkali lub trzeciorzędowych amin. Niedogodność tego postępowania polega na tym, że chlorki kwasowe są trudne w manipulacji ze względu na ich wysoką reaktywność i silne działanie korodujące, a ich otrzymywanie i oczyszczanie wymaga odpowiednio odpornych na korozję urządzeń.

Odnosi się to również do odmiany tego postępowania, polegającej na tym, że kwasy karboksylowe ogrzewa się z fenolem w obecności związków, tworzących chlorki kwasowe, jak pięciochlorok fosforu, tlenochlorek fosforu lub chlorek tionylu, przy czym powstaje ester aryłowy przy równoczesnym odszczepianiu chlorowodoru. Opisano też już bezpośrednie estryfikowanie kwasów karboksylowych za pomocą fenoli w obecności bardzo dużych ilości związków wiążących wodę, takich jak pięciotlenek fosforu lub kwasy wielofosforowe. Przebiega ono jednak przeważnie ze złą wydajnością i prowadzi do zanieczyszczonych, bardzo ciemno zabarwionych produktów, których oczyszczanie jest kłopotliwe.

Znane jest również otrzymywanie estrów aryłowych kwasów karboksylowych przez reakcję kwasów karboksylowych z węglanami dwuarylowymi w obecności katalizatorów. Również to postępowanie jest kłopotliwe, gdyż trzeba najpierw otrzymać węglany dwuaryłowe przy użyciu fosgeny.

2

Proponowano już otrzymywanie estrów fenyłowych karbocyklicznych, aromatycznych kwasów jedno- i wielokarboksylowych w ten sposób, że estry metylowe tych kwasów karboksylowych ogrzewa się do temperatury powyżej 160°C fenolami w obecności katalizatorów przeestryfikowania i usuwa w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej odszczepiający się alkohol metylowy.

Stwierdzono, że aryłowe estry alifatycznych i alicyklicznych kwasów jedno- lub wielokarboksylowych można otrzymywać w prosty sposób, jeżeli estry metylowe tych kwasów ogrzewa się do temperatury powyżej 160°C z fenolem i (albo) z podstawionymi grupami alkilowymi i (albo) aralkilowymi fenolami lub naftolami w obecności katalizatorów przeestryfikowania i usuwa w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej odszczepiający się alkohol metylowy.

Jako związki wyjściowe dla sposobu według wynalazku służą estry metylowe alifatycznych lub alicyklicznych kwasów jedno- lub wielokarboksylowych, jak na przykład kwasu octowego, chlorooctowego, walerianowego, kaprylowego, laurynowego, bromolaurynowego, stearynowego, undecylenowego, olejowego, linolowego, szczawiowego, bursztynowego, sebacynowego, maleinowego, α,α,γ -trójmetyloadypinowego, cykloheksanokarboksylowego i 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego.

Jako składniki fenolowe dla przeestryfikowania metylowych estrów kwasów karboksylowych do

arylowych estrów kwasów karboksylowych można w sposób według wynalazku stosować poza fenolem jednowartościowe, jedną lub kilkoma grupami alkilowymi lub aralkilowymi podstawione fenole albo naftole, jak na przykład fenol, izomeryczne krezole lub ksylenole, butylofenole, oktylofenole, benzylofenole i β -naftol. Przez zastosowanie mieszanin fenoli można otrzymać mieszane estry aryłowe, które z powodu ich niskich temperatur topnienia są korzystne dla niektórych celów.

Jako katalizatory przeestryfikowania mogą być stosowane znane jako takie kwaśne albo alkaliczne związki, na przykład kwasy wielofosforowe, kwaśne fosforany metali alkalicznych, wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, trzeciorzędowe aminy i podobne związki. Szczególnie korzystne są tytanian butylowy oraz sole kwasów tłuszczowych i metali drugiej grupy układu periodycznego, na przykład stearynian wapnia lub sól cynkowa kwasów tłuszczowych z przedgonowej frakcji tłuszczu kokosowego.

Korzystne jest również zastosowanie jako katalizatorów przeestryfikowania związków cyny, szczególnie soli cynawych kwasów tłuszczowych, jak na przykład stearynian cynawy, ponieważ są one dobrze rozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej i nie działają ani rozkładająco ani zabarwiająco. Korzystnie dodaje się 0,5–5% katalizatora w przeliczeniu na ester metylowy przeznaczony do przeestryfikowania, jednak można ewentualnie również stosować mniejsze lub większe ilości. Najkorzystniejszą ilość można łatwo ustalić przez proste próby wstępne.

Przy zastosowaniu metylowych estrów kwasów dwu- albo wielokarboksylowych można reakcję tak prowadzić, że jako produkty główne otrzymuje się mieszane estry metyloaryłowe, które następnie można łatwo oddzielić od utworzonych estrów dwuarylowych i ewentualnie nieprzereagowanych związków wyjściowych, ponieważ temperatury wrzenia tych estrów i zdolności rozpuszczania się przeważnie znacznie się różnią.

Składnik fenolowy używa się przeważnie w ilości równoważnej estrowi metylowemu kwasów karboksylowych, stosowanych według wynalazku. Celem przyspieszenia reakcji jest często konieczne zastosowanie do 6 moli fenolu na równoważnik estru metylowego. Nadmiar zastosowanego fenolu można po ukończeniu reakcji łatwo usunąć przez destylację, ewentualnie w próżni. W celu otrzymywania mieszanych estrów metyloarylowych stosuje się 1–2 moli składnika fenolowego na każdą wymienianą grupę metyloestrową metylowych estrów kwasów wielokarboksylowych i po odszczepieniu wyliczonej ilości metanolu wyosobnia się mieszaniny ester metyloaryłowy za pomocą destylacji lub krystalizacji.

Sposób według wynalazku prowadzi się korzystnie w temperaturze 190–250°C. Temperatura reakcji może również wynosić więcej, jeżeli pozwala na to termiczna stabilność składników reakcji. Poniżej temperatury 160°C przebiega reakcja bardzo powoli również w obecności katalizatorów.

Przeestryfikowanie sposobem według wynalazku prowadzi się na ogół przy ciśnieniu atmosferycznym. Jeżeli stosuje się jako produkty wyjściowe niskowrzące estry jest czasem konieczne używanie nadciśnienia dla osiągnięcia temperatury reakcji w podanym zakresie. Z drugiej strony przy zastosowaniu bardzo wysokowrzących składników reakcji może być korzystne zastosowanie próżni celem usunięcia odszczepionego alkoholu metylowego.

Aryłowe estry kwasów karboksylowych posiadają techniczne znaczenie jako zmiękczacze i jako półprodukty dla syntez organicznych. Szczególnie estry dwuaryłowe kwasów dwukarboksylowych są wartościowymi substancjami pośrednimi produktów polikondensacji.

Przykład I. 500 części wagowych estru metylowego kwasu stearynowego (około 1,7 mola) ogrzewa się z 315 częściami wagowymi fenolu (około 3,4 mola) i 20,4 częściami wagowymi soli cynkowej kwasów tłuszczowych z przedgonowej frakcji tłuszczu kokosowego, jako katalizatorem, podczas mieszania w kolbie wyposażonej w kolumnę frakcjonującą, podczas gdy przez urządzenie przepuszcza się strumień azotu z prędkością 1000 części objętościowych na minutę. Wychodzący strumień gazu przechodzi przez chłodnicę i do kondensatora oziębionego do temperatury –50°C. Temperatura błota podnosi się w trakcie przeestryfikowania równomiernie od 180°C do 212°C. Odszczepiający się w czasie reakcji metanol zostaje oddestylowany w temperaturze nie wyższej niż temperatura 70°C u szczytu kolumny. Po 6¼ godzinach destyluje się wsad w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i estru metylowego kwasu stearynowego przechodzą 532 części wagowe estru fenylowego kwasu stearynowego w temperaturze 225°C i ciśnieniu 1 torra. Ester topnieje w temperaturze 58°C. Liczba kwasowa wynosi 1,8, liczba zmydlenia 156,5 (obliczono 156). Z uwzględnieniem odzyskanego estru metylowego kwasu stearynowego (51 części wagowych) wydajność estru fenylowego kwasu stearynowego wynosi 98,1% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 593 części wagowe estru metylowego kwasu olejowego (około 2 mole) ogrzewa się z 188 częściami wagowymi fenolu (około 2 mole) i 6 częściami wagowymi stearynianu cynawego, jako katalizatorem, podczas mieszania w kolbie wyposażonej w kolumnę frakcjonującą. Podczas przeestryfikowania przepuszcza się przez urządzenie strumień azotu w ilości 500 części objętościowych na minutę. Pary metanolu, przechodzące razem ze strumieniem gazu, kondensują się w chłodnicy i dołączonym kondensatorze, oziębionym do temperatury –50°C.

Temperatura błota podnosi się w przeciągu 6¼ godziny z 204 do 221°C, podczas gdy odszczepiony metanol oddestylowuje u szczytu kolumny w temperaturze nie wyższej niż 70°C. Po upływie tego czasu dodaje się dalsze 94 części wagowe fenolu (około 1 mola), a po łącznie 14¼ godzinach trwania reakcji jeszcze raz 94 części wagowe fenolu. Po

11½ godzinach destyluje się całość w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i estru metylowego kwasu olejowego destylują 662,3 części wagowe estru fenolowego kwasu olejowego w temperaturze 203 do 217°C i ciśnieniu 1 torra. Liczba kwasowa estru wynosi 2, liczba zmydlenia 159 (obliczono 157). Po uwzględnieniu odzyskanego estru metylowego kwasu olejowego (37,3 części wagowe) wydajność estru fenylowego kwasu olejowego wynosi 98,5% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 427 części wagowych estru metylowego kwasu cykloheksanokarboksylowego (około 3 mole) przeestryfikowuje się z 847 częściami wagowymi fenolu (około 9 moli) w obecności 12,7 części wagowych soli cynkowej kwasów tłuszczowych w przedgonowej frakcji tłuszczu kokosowego jako katalizatora w urządzeniu i według sposobu opisanego w przykładzie I. Temperatura błota podczas przeestryfikowania wynosi 180—182°C. Po 42 godzinach destyluje się wsad w próżni. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i estru metylowego kwasu cykloheksanokarboksylowego przechodzi 498,5 części wagowych estru fenylowego kwasu cykloheksanokarboksylowego w temperaturze 167°C i ciśnieniu 19 torra. Liczba kwasowa estru wynosi 0, liczba zmydlenia 271 (obliczono 275). Po uwzględnieniu odzyskanego estru metylowego kwasu cykloheksanokarboksylowego (64 części wagowe) wydajność estru fenylowego kwasu cykloheksanokarboksylowego wynosi 90,5% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 600 części wagowych estru dwumetylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego (około 3 mole mieszaniny izomerów cis i trans) ogrzewa się z 564 częściami wagowymi fenolu (około 6 moli) i 12 częściami wagowymi stearynianu cynawego jako katalizatora w stosowanym w przykładzie I urządzeniu w strumieniu azotu wprowadzanym z prędkością 700 do 900 części objętościowych na minutę, przy refluksie fenolu, przy czym odszczepiony metanol destyluje u szczytu kolumny. Podczas przebiegu przeestryfikowania wzrasta stale temperatura błota aż do 236°C. Po 47 godzinach destylacja w próżni daje po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i estru dwumetylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego 804,5 części wagowych estru dwufenylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego (mieszaniny izomerów cis i trans) o zakresie temperatur wrzenia 214—224°C przy ciśnieniu 1,1—1,25 torra. Liczba kwasowa estru wynosi 8,5, liczba zmydlenia 344 (obliczono 347). Po uwzględnieniu odzyskanego estru dwumetylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego (12 części wagowych) wydajność estru dwufenylowego kwasu 1,4-cykloheksanodwukarboksylowego wynosi 84,4% wydajności teoretycznej.

Przykład V. 428 części wagowych estru metylowego kwasu laurynowego (2 mole) przeestryfikowuje się z 270 częściami wagowymi m-krezolu (2,5 mola) w obecności 2,2 części wagowych ste-

arynianu cynawego (0,5% w przeliczeniu na ester kwasu laurynowego) jako katalizatora w sposób opisany w poprzednich przykładach. Temperatura w kolbie reakcyjnej wzrasta przy tym z 218°C na początku reakcji do 240°C po 16 godzinach. W odbieralniku kondensuje się około 80% obliczonej ilości metanolu. Po oddestylowaniu nadmiaru m-krezolu odzyskuje się 76 części wagowych estru metylowego kwasu laurynowego. Następnie w temperaturze 218—220°C i ciśnieniu 15 torra destylują 473 części wagowe estru m-krezyłowego kwasu laurynowego. To odpowiada wydajności 99% prze-reagowanego estru metylowego albo stopniu prze-reagowania 81,5%. Ester stanowi bezbarwny lepki olej; liczba zmydlenia 194 (obliczono 195).

Przykład VI. 288 części wagowych estru dwumetylowego kwasu maleinowego (2 mole) i 540 części wagowych m-krezolu (5 moli) przeestryfikowuje się w obecności 1,44 części wagowych stearynianu cynawego w ciągu 22 godzin, przy czym temperatura reakcji wzrasta z 200 do 230°C. Przekroczenia tej temperatury należy unikać, ponieważ powyżej niej następuje rozkład estru kwasu maleinowego. Po oddestylowaniu nadmiaru nieprzereagowanego m-krezolu w próżni otrzymanej za pomocą pompy wodnej destyluje w temperaturze 127 do 128°C przy ciśnieniu 0,4 torra 90 części wagowych estru metylowo-m-krezyłowego kwasu maleinowego w postaci słabo żółtego oleju. Pozostający w kolbie ester dwu-m-krezyłowy kwasu maleinowego (420 części wagowych) nie daje się już destylować bez rozkładu. Przekryształizowuje się go więc z ksylenu z niewielkim dodatkiem węgla; temperatura topnienia 82°C, liczba zmydlenia 377 (obliczono 380).

Przykład VII. 199 części wagowych estru dwumetylowego kwasu maleinowego (1,38 mola) i 149 części wagowych p-krezolu (1,38 mola) przeestryfikowuje się w obecności 1 części wagowej stearynianu cynawego w czasie 5 godzin, przy czym temperatura wrzenia w kolbie reakcyjnej wzrasta z 200 do 222°C. Nieprzereagowany ester dwumetylowy kwasu maleinowego i trochę nieprzereagowanego p-krezolu oddestylowuje się przy próżni uzyskanej pompą wodną. Następnie w temperaturze 125 do 128°C przy ciśnieniu 0,3 torra destyluje 112 części wagowych estru metylowo-p-krezyłowego kwasu maleinowego o temperaturze topnienia 57 do 58°C i liczbie zmydlenia 510 (obliczono 512). W kolbie reakcyjnej pozostaje 80 części wagowych estru dwu-p-krezyłowego kwasu maleinowego, które razem z przedgonem destylacyjnym mogą być dodane do nowego wsadu dla otrzymania estru metylókrezyłowego estru kwasu maleinowego. Ester dwu-p-krezyłowy po przekryształizowaniu z ksylenu topnieje w temperaturze 161 do 162°C; liczba zmydlenia 383 (obliczono 380).

Przykład VIII. 292 części wagowe estru dwumetylowego kwasu bursztynowego (około 2 mó-

le) przeestryfikowuje się z 188 częściami wagowymi fenolu (około 2 mole) w obecności 2,9 części wagowych stearynianu cynawego (1% w przeliczeniu na ester dwumetylowy kwasu bursztynowego). Dalsze 188 części wagowych fenolu (2 mole) dodaje się w czasie przeestryfikowania w ten sposób, żeby temperatura kolby nie przekroczyła 215°C. Po 37 godzinach oddestylowuje się nieprzereagowany fenol. Po przedgonie 62,5 części wagowych, który przedestylowuje przy temperaturze 162–200°C przy ciśnieniu 10 torra i głównie składa się z estru metylofenylowego kwasu bursztynowego, destyluje 435 części wagowych estru dwufenylowego kwasu bursztynowego w temperaturze 218°C przy ciśnieniu 10 torra; liczba zmydlenia 418 (obliczono 415). Po przekrystalizowaniu z benzyny ester topnieje w temperaturze 122°C. Wydajność estru dwufenylowego kwasu bursztynowego wynosi 80,5% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na ester dwumetylowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów arylowych alifatycznych lub alicyklicznych kwasów jedno- lub wielokarboksylowych, **znamienny tym**, że estry metylowe tych kwasów w obecności znanych katalizatorów przeestryfikowania ogrzewa się do temperatury wyższej niż 160°C z przynajmniej równoważnikowymi ilościami fenolu i (lub) alkilo- i (lub) aralkilofenoli albo naftoli

i usuwa w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej tworzący się alkohol metylowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przeestryfikowanie prowadzi się w temperaturze 190–250°C.
3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako katalizatory przeestryfikowania stosuje się sole kwasów tłuszczowych i metali drugiej grupy układu okresowego albo cyny, zwłaszcza stearynian cynawy albo sól cynkową kwasów tłuszczowych z przedgonowej frakcji tłuszczu kokosowego lub stearynian wapniowy.
4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że celem przyspieszenia i całkowitego przeprowadzenia przeestryfikowania stosuje się składnik fenolowy w nadmiarze aż do 6 moli na każdą grupę metyloestrową.
5. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że w celu otrzymania mieszaných estrów metyloarylowych z estrów metylowych kwasów dwu- albo wielokarboksylowych stosuje się 1–2 mole składnika fenolowego na każdą wymienioną grupę metyloestrową i po odszczepieniu obliczonej ilości metanolu wyodrębnia się mieszaninę ester metyloarylowy z mieszaniny reakcyjnej przez destylację albo krystalizację.
6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że przeestryfikowanie prowadzi się pod ciśnieniem albo w próżni.