



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 0,14

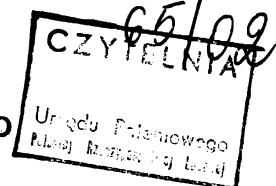
Zgłoszono: 23.VI.1965 (P 109 710)

Pierwszeństwo: 15.VII.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 07 c

Opublikowano: 18.III.1968

UKD



Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G.m.b.H. Witten/Ruhr
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób oczyszczania kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego

1

Znane są liczne metody wytwarzania kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego. Większość tych metod polega na zmydłaniu odpowiedniego związku chlorowcometylowego, jak kwasu para-chlorometylobenzoesowego albo jego estrów, albo para-chlorometylobenzonitrylu. Szczegółowe badania nad wytwarzaniem i polikondensacją kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego opisane są w Journal für praktische Chemie, tom 6 str. 103—114 (1958).

Jednakże znane sposoby wytwarzania para-hydroksymetylobenzoesowego nie dają wolnego kwasu pozbawionego produktów ubocznych, jaki jest wymagany do polikondensacji. Tak na przykład tworzy się przy zmydłaniu kwasu para-chlorometylobenzoesowego o dużej czystości i w słaboalkalicznym wodnym ośrodku jednocześnie kwas dwubenzylotero-4,4'-dwukarboksylowy w ilości do 10%, który można dość dobrze oddzielić, ponieważ jest trudno rozpuszczalny w wrzącej wodzie w przeciwstawieniu do kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego. Jednak mimo dwu- do trzykrotnej krystalizacji kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego z wody lub z organicznych rozpuszczalników uzyskuje się kwas o czystości 97—98% o temperaturze topnienia 178—181°C. Kwas krystalizuje z rozpuszczalnika jako masa o niewyraźnie wykształconych kryształach.

Oczyszczanie kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego poprzez ester alkilowy jest problematyczne, ponieważ podczas destylacji następuje odszcze-

2

lenie alkoholu i tworzą się produkty kondensacji.

Stwierdzono, iż można oczyścić surowy kwas para-hydroksymetylobenzoesowy ewentualnie po uprzednim oddzieleniu większych ilości trudno-
rozpuszczalnych zanieczyszczeń, jak kwas dwubenzylotero-
dwukarboksylowy i wstępnym oczyszczeniu przez krystalizację kwasu z gorącej wody, jeżeli sporządzi się w znany w zasadzie sposób sól sodową kwasu i poddaje ją krystalizacji z gorącego, stężonego, na przykład 20—50% roztworu wodnego przez ochłodzenie do temperatury pokojowej i następnie z soli sodowej po oddzieleniu ługu macierzystego, otrzymuje się czysty kwas para-hydroksymetylobenzoesowy przez reakcję z kwasem w znany sposób.

Kwas krystalizuje w postaci jednakowo ukształtowanych białych igieł i posiada stopień czystości wymagany do kondensacji poliestrowej.

Stwierdzenie to jest nieoczekiwane, ponieważ nie udaje się otrzymać kwasu w tak czystym stanie, posługując się w procesie oczyszczania solami potasowymi lub wapniowymi.

W celu oczyszczenia kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego po zmydleniu odpowiedniego związku chlorowcowego najpierw kwas wyodrębnia się a następnie wytwarza stężony roztwór soli sodowej z którego wyosobnia się sól sodową. Można również zmydlenie przeprowadzać od razu w taki sposób, że sól sodową kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego wykrystalizowuje się z roztworu re-

akcyjnego. W tym przypadku należy prowadzić zmydlenie ostrożnie, aby nie utworzyło się więcej niż 10% produktów ubocznych. Stężenie soli sodowej może wahać się w szerokich granicach. W zasadzie powinno być tak duże, aby przy chłodzeniu gorącego wodnego roztworu, część soli sodowej wykryształizowała. Jednakże stężenie nie powinno przekraczać 50%, ponieważ w przeciwnym przypadku tworzy się płacek z soli, który filtruje się z trudem i nie całkowicie.

Ze względów ekonomicznych, prowadzi się proces w taki sposób, że zanieczyszczające kwasy wydziela się z przesączu soli sodowej w temperaturze wrzenia i odsąca w temperaturze 85—100°C. Jako popozostałość na filtrze otrzymuje się nierozpuszczalny kwas dwubenzylodeterodwukarboksylowy, podczas gdy z gorącego przesączu wykryształizowuje kwas para-hydroksymetylobenzoesowy, który następnie oczyszcza się ponownie poprzez sól sodową albo dodaje się do następnego wsadu.

Dla bliższego objaśnienia sposobu służą poniższe przykłady:

Przykład I.

200 g kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego o temperaturze topnienia 178—181°C rozpuszcza się w temperaturze 95—100°C w roztworze wodorotlenku sodu, składającym się z 250 ml wody i 55 g NaOH. Roztwór ochładza się dobrze mieszając. Krystalizuje przy tym sól sodowa kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego w blaszkach krystalicznych. Płacek soli odsysa się silnie na filtrze, rozpuszcza w 300 ml wrzącej wody i uwalnia kwas za pomocą 90 g stężonego kwasu solnego. Przy wolnym ochłodzeniu roztworu krystalizuje kwas para-hydroksymetylobenzoesowy w postaci długich białych igieł. Po ochłodzeniu odsąca się kwas, przemawia małą ilością wody i suszy. Pierwszy krystalizat uzyskuje się w ilości 154 g = 77% teorii

temperatura topnienia 181,5°C (skorygowane).

Przesącz oddzielony od soli sodowej rozcieńcza się do podwójnej objętości, zakwasza w temperaturze wrzenia i prędko filtruje przez ogrzewany sącdek. Otrzymuje się 4,1 g nierozpuszczalnego kwasu. Z filtratu krystalizuje 35,4 g kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego, który odsąca się. W roztworze wodnym zostaje 2,5 g. Następnie powtarza się proces oczyszczania uzyskanych 35,4 g kwasu — hydroksymetylobenzoesowego.

Drugi krystalizat uzyskuje się w ilości 26 g = 13% wydajności teoretycznej

temperatura topnienia 181,5°C (skorygowane).

Można proces oczyszczania powtórzyć trzeci raz. Korzystniej kształtuje się proces, jeśli kwaśny przesącz po pierwszym oddzieleniu soli sodowej i po oddzieleniu głównej ilości rozpuszczalnego w wodzie kwasu, wykorzystuje się dodając go do kolejnego wsadu.

Przykład II. 184 g destylowanego estru metyloowego kwasu para-chlorometylobenzoesowego miesza się dobrze w temperaturze wrzenia z 200 ml wody z dodatkiem 2 g emulgatora. Jako wskaźnik stosuje się małą ilość fenoltaleiny. Przez wkraplacz dodaje się powoli roztwór zawierający 80 g NaOH w 200 ml wody w takim stopniu aby wskaźnik wykazywał jeszcze barwę różową. W ciągu około 5 godzin ester jest całkowicie zmydłony.

Po ochłodzeniu odsąca się wykryształizowaną sól sodową i przemawia małą ilością wody lodowatej. Płacek soli rozpuszcza się w 130 ml wody i wytrąca kwas para-hydroksymetylobenzoesowy — za pomocą kwasu solnego. Wydziela się 61 g czystego kwasu, co odpowiada 40,5% wydajności teoretycznej. Przesącz zakwasza się w temperaturze wrzenia kwasem solnym i sący przez ogrzewaną płytkę filtracyjną. Na sączku pozostaje 9,5 g nierozpuszczalnego w wodzie kwasu. Z przesączu otrzymuje się 75,5 g kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego, który można, jak to opisano w przykładzie I, oczyścić, przeprowadzając go w sól sodową. Wyodrębniono 126 g najczystsze go kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego, co odpowiada 83,4% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania kwasu para-hydroksymetylobenzoesowego surowego, ewentualnie wstępnie oczyszczonego przez oddzielenie większych ilości trudnorozpuszczalnych zanieczyszczeń, takich jak kwas dwubenzylodeterodwukarboksylowy na drodze przekryształizowania kwasu z gorącej wody, **znamienny tym**, że wytworzoną w znany sposób sól sodową oczyszczonego kwasu wykryształizowuje się z stężonego, gorącego wodnego roztworu, zwłaszcza 20—50%, przez ochłodzenie go do temperatury pokojowej, a po oddzieleniu ługu macierzystego wydziela się czysty kwas para-hydroksymetylobenzoesowy w znany sposób przez traktowanie uzyskanej soli sodowej kwasem.