

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52054

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.VIII.1964 (P 105 382)

Pierwszeństwo: 03.VIII.1963 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 15.XI.1966

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c 69/76

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Sposób wytwarzania estrów arylowych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych

1

Estry aryłowe aromatycznych kwasów dwukarboksylowych otrzymywano dotąd przez reakcję chlorków karboksylowych z odpowiednimi fenolami, przy czym reakcję tę przeprowadzano albo przy użyciu wyodrębnionego chlorku kwasowego w obecności alkali lub trzeciorzędowych amin, albo też ogrzewano kwas karboksylowy z fenolem do wyższych temperatur w obecności związków, tworzących chlorki kwasowe. Postępowanie takie jest drogie i nieracjonalne z powodu trudności związanym z korozją przy pracy z chlorkami kwasowymi i z powodu tworzenia się produktów rozkładu, co pociąga za sobą niewygodne procesy oczyszczania. Opisano również bezpośrednią estryfikację kwasów karboksylowych fenolami w obecności dużych ilości pięciotlenku fosforu lub kwasu polifosforowego. Reakcja ta zachodzi jednak przeważnie z małą wydajnością i prowadzi do ciemno zabarwionych produktów, których oczyszczanie jest bardzo kłopotliwe.

Znany jest również sposób wytwarzania estrów arylowych kwasów karboksylowych przez reakcję kwasów karboksylowych z węglanami dwuarylowymi w obecności katalizatorów. Jednak i ten sposób nie omija pracy z chlorkami kwasowymi, ponieważ węglany dwuaryłowe otrzymuje się najpierw przy użyciu fosgenu.

Proponowano już otrzymywanie estrów arylowych karbocyklicznych, aromatycznych i alifatycznych

2

lub alicyklicznych kwasów jedno- lub wielokarboksylowych w ten sposób, że estry metylowe tych kwasów ogrzewa się w temperaturze wyższej niż 160°C z jednowartościowymi fenolami w obecności katalizatorów przeestryfikowania, a odszczepiający się alkohol metylowy usuwa w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej. Sposób ten jest znacznie prostszy i ekonomiczniejszy od poprzednio opisanych. Przy otrzymywaniu estrów dwuarylowych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych ma on jednak tę wadę, że reakcja wymaga bardzo długiego czasu 20—30 godzin i pomimo tak długiego czasu reakcji w mieszaninie reakcyjnej występują obok pożądanego estru dwuarylowego mniejsze lub większe ilości mieszaniny estrów metyloarylowych, tak że w celu otrzymania czystych estrów dwuarylowych konieczna jest jeszcze frakcjonowana destylacja lub krystalizacja produktu reakcji.

Stwierdzono, że jednorodne estry dwuaryłowe aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, których grupy karboksylowe nie stoją w sąsiedztwie, szczególnie kwasu izo- i tereftalowego, otrzymuje się łatwo i szybko wtedy, jeżeli odpowiednie kwasy lub ich estry z 1—6 atomami węgla w grupie alkiłowej ogrzewa się w temperaturze powyżej 140°C z równoważną ilością lub niewielkim nadmiarem fenolu i bezwodnika kwasu octowego w obecności katalizatorów przeestryfikowania, a uwolniony kwas octowy i ewentualnie octan

alkilu usuwa możliwie szybko z mieszaniny reakcyjnej.

Jako katalizatory wchodzi w rachubę zwłaszcza związki antymonu jak trójtlenek antymonu, związki cyny, metaliczny magnez, glin lub związki tytanu, szczególnie ester kwasu tytanowego lub mieszaniny wymienionych substancji, przy czym najlepiej stosować je w ilości 0,1—5,0% w stosunku do wyjściowego kwasu dwukarboksylowego. Przy otrzymywaniu estrów arylowych kwasu tereftalowego i jego produktów podstawienia w pierścieniu najlepiej używać jako katalizatorów estrów kwasu tytanowego, jak tytanian butylu, gdyż przy kwasie tereftalowym przewyższają one znacznie aktywnością wszystkie inne katalizatory.

Jako produkty wyjściowe dla sposobu według wynalazku wchodzi w rachubę aromatyczne kwasy dwukarboksylowe, których grupy karboksylowe nie stoją w sąsiedztwie, szczególnie kwasy izo- i tereftalowy i ich jedno- lub dwukrotnie w pierścieniu podstawione pochodne jak kwas 5-chloroizoftalowy, kwas metylotereftalowy, kwas dwuchlorotereftalowy, itd. Zamiast wolnych kwasów dwukarboksylowych można również użyć niższych estrów alkilowych z 1—6 atomami węgla, szczególnie estrów metylowych.

Jako składniki fenolowe mogą w sposobie według wynalazku być stosowane jednowartościowe fenole, na przykład fenol, izomeryczne krezole lub ksylenole, butylofenole, oktylofenole, benzylofenole, β -naftol itd. Zamiast czystych fenoli można również użyć technicznych mieszanin izomerów. Na każdą mającą podlegać reakcji grupę karboksylową lub karbalkoksylową stosuje się jedną cząsteczkę fenolu. Celem uzyskania prawie całkowitego przereagowania celowe jest stosowanie niewielkiego nadmiaru fenolu, przy czym najekonomiczniejsze jest stosowanie 25% nadmiaru. Bezwodnik kwasu octowego dodawany jest w ilości równoważnej w stosunku do fenolu, to znaczy na 1 cząsteczkę bezwodnika kwasu octowego stosuje się 1 cząsteczkę fenolu. Również tu jest celowe stosowanie małego nadmiaru w celu związania śladów wilgoci.

Przy reakcji uwalnia się najpierw 1 cząsteczka kwasu octowego na 1 cząsteczkę fenolu przy równoczesnym utworzeniu octanu aryłu, przy czym utworzony kwas octowy powinien być możliwie szybko oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej. W drugiej fazie reakcji przy użyciu wolnych kwasów dwukarboksylowych octan aryłu ulega przeestryfikowaniu pod wpływem kwasu dwukarboksylowego przy równoczesnym uwolnieniu kwasu octowego, lub też octan aryłu ulega przeestryfikowaniu pod wpływem estru alkilowego kwasu dwukarboksylowego przy odszczepieniu odpowiedniego octanu alkilu. Celem możliwie całkowitego i szybkiego przeprowadzenia reakcji przeestryfikowania należy również możliwie szybko usunąć z mieszaniny reakcyjnej kwas octowy lub octan alkilu, przy czym należy destylację prowadzić poprzez kolumnę deflegmacyjną, ażeby nie destylował również octan aryłu, lecz spływał z powro-

tem do mieszaniny reakcyjnej. Temperatura reakcji, która początkowo, gdy dużo jeszcze jest bezwodnika kwasu octowego, utrzymuje się przy 140°C, podnosi się szybko aż do punktu wrzenia octanu aryłu, a później wolniej w miarę jego wzrastającego zużycia w trakcie przeestryfikowania. Celem uniknięcia termicznego rozkładu nie należy na ogół przekraczać temperatury 300°C. W przypadku wysokowrzących octanów arylowych i pod koniec reakcji jest więc wskazane zastosowanie próżni do usunięcia resztek kwasu octowego, aby uniknąć przegrzania mieszaniny reakcyjnej.

Ewentualny nadmiar octanu aryłu korzystnie jest usunąć po zakończeniu fazy przeestryfikowania, przez destylację w próżni. Estry dwuarylowe otrzymuje się z wydajnością powyżej 90%. Można je łatwo otrzymywać w dowolnym stopniu czystości przez zwykłą destylację lub przekrystalizowanie.

Otrzymywanie bardzo czystych estrów arylowych kwasów izo- i tereftalowego z dobrą wydajnością było zupełnie nieoczekiwane, ponieważ jak wiadomo octany aryłowe ulegają bardzo łatwo reakcjom przemieszczenia, w związku z tym z kwasu ortoftalowego lub bezwodnika kwasu ftalowego, fenolu i bezwodnika kwasu octowego otrzymuje się w obecności tytanianu butylu jako katalizatora nie o-ftalan dwufenylowy, lecz powstaje lepki olej, którego liczba zmydlenia jest znacznie niższa niż w przypadku estru dwufenylowego, z którego na drodze krystalizacji otrzymuje się związek o nazwie fluoran.

Otrzymane sposobem według wynalazku estry dwuarylowe kwasów izo- i tereftalowego mają techniczne znaczenie jako zmiękczacze i produkty przejściowe przy syntezach organicznych, szczególnie przy wytwarzaniu produktów polikondensacyjnych.

Przykład I. 166 części wagowych kwasu tereftalowego (1 mol) i 235 części wagowych fenolu (mole + 25%) ogrzewa się z 255 częściami wagowymi bezwodnika kwasu octowego (2 mole + 25%) z dodatkiem 1,6 części wagowych tytanianu butylu przy użyciu kolumny o długości 50 cm, napełnionej pierścieniami Raschiga, której płaszcz ogrzewany jest do 120°C, przy czym utworzony kwas octowy oddestylowuje się u szczytu kolumny. Kwas octowy nie związany z octanem fenylu, zostaje oddestylowany już po upływie pół godziny. Temperatura w kolbie reakcyjnej wzrasta przy tym od 140 do 195°C. Po 5 godzinach destyluje 274 części wagowych kwasu octowego i przeestryfikowanie jest skończone. Temperatura reakcji w kolbie wynosi 250—260°C. Przy destylowaniu mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 80°C przy ciśnieniu 2 tora przechodzi najpierw 55 części wagowych nadmiaru octanu fenylu, który może być wprowadzony do nowego wsadu. Po frakcji pośredniej pomiędzy 80—230°C, wynoszącej 5 części wagowych, otrzymuje się w temperaturze 230°C, przy ciśnieniu 1,5 tor 296 części wagowych tereftalanu dwufenylowego o temperaturze topnienia 199—200°C, liczbie kwasowej 0,5 i liczbie zmydlenia

353 (obliczono 353). Wydajność wynosi 93% teoretycznej.

Przykład II. 194 części wagowe (1 mol) tereftalanu dwumetylowego i 337 części wagowych (2 mole + 10%) m-krezolu poddaje się reakcji z 224 częściami wagowymi (2 mole + 10%) bezwodnika kwasu octowego z dodatkiem 1,94 części wagowych tytanianu butylu, jak opisano w przykładzie I. U szczytu kolumny oddestylowuje przy tym mieszanina kwasu octowego u octanu metylu. Temperatura mieszaniny wzrasta z początkowych 160 do 240°C po 4 godzinach. Reakcja jest zakończona po przedestylowaniu 281 części wagowych mieszaniny kwasu octowego i octanu metylu (obliczono 280 części wagowych). Przy destylacji frakcjonowanej otrzymuje się w temperaturze 90–110°C przy ciśnieniu 18 tor 116 części wagowych octanu m-krezylu; potem po krótkiej frakcji pośredniej destyluje w 245–255°C, przy ciśnieniu 0,4 tor 310 części wagowych dwuestru m-krezyłowego kwasu tereftalowego o temperaturze 170–171°C; liczba zmydlenia 323 (obliczono 325). Wydajność wynosi 90% teoretycznej. Jeżeli w opisanym przykładzie użyje się jako katalizatora kwasu toluenosulfonowego zamiast tytanianu butylu, reakcja zatrzymuje się po odszczepieniu kwasu octowego w ilości obliczonej dla utworzenia octanu krezyłu i nie następuje już odszczepienie octanu metylu.

Przykład III. 166 części wagowych (1 mol) kwasu izoftalowego i 259 części wagowych (2 mole + 20%) m-krezolu poddaje się reakcji z 245 częściami wagowymi (2 mole + 20%) bezwodnika kwasu octowego z dodatkiem 0,88 części wagowych wiórów magnezowych, jak opisano w przykładzie I. Temperatura reakcji wzrasta z początkowych 140°C w przeciągu 7 godzin do temperatury końcowej 250°C. W tym czasie oddestylowuje 299 części wagowych kwasu octowego, zanieczyszczonego śladami octanu krezyłu. Przy destylacji mieszaniny reakcyjnej po przedgonie, wynoszącym 56 części wagowych octanu krezyłu, który może być wprowadzony do nowego wsadu, otrzymuje się w temperaturze 225–235°C i ciśnieniu 0,4 tor 308 części wagowych dwuestru m-krezyłowego kwasu izoftalowego o temperaturze topnienia 97–98°C i liczbie zmydlenia 327 (obliczono 325). Wydajność wynosi 90% teoretycznej.

Jeżeli w powyższym przykładzie zamiast wiórów magnezowych użyje się jako katalizatora 0,88 części wagowych dwulaurynianu dwubutylocynowego, to reakcja jest zakończona również po 7 godzinach, podczas gdy z 0,8 częściami wagowymi tytanianu butylu cały kwas octowy jest odszczepiony już po 3 godzinach.

Przykład IV. 166 części wagowych kwasu tereftalowego (1 mol) i 259 części wagowych

(2 mole + 20%) m-krezolu poddaje się reakcji z 245 częściami wagowymi (2 mole + 20%) bezwodnika kwasu octowego z dodatkiem 0,8 części wagowych tytanianu butylu, w sposób opisany w przykładzie I. Temperatura reakcji w przeciągu 3 godzin podnosi się z 140 do 260°C. W tym czasie oddestylowuje 267 części wagowych kwasu octowego. Przy przeróbce mieszaniny reakcyjnej po przedgonie, wynoszącym 43 części wagowych octanu m-krezyłu i frakcji pośredniej, wynoszącej 6,2 części wagowych, otrzymuje się w temperaturze 252–255°C i ciśnieniu 0,6 tor 313 części wagowych dwuestru m-krezyłowego kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 170–171°C; liczba zmydlenia 326,5 (obliczono 325). Wydajność wynosi 90,5% teoretycznej.

Jeżeli w powyższym przykładzie zamiast tytanianu butylu użyje się jako katalizatora sproszkowanego magnezu lub glinu, trójtlenku antymonu, stearynianu cynkowego lub kwasu p-toluenosulfonowego, to reakcja zostaje zakończona po odszczepieniu kwasu octowego w ilości obliczonej dla utworzenia octanu krezyłu. Następuje silne pienienie się i dopiero po dodaniu niewielkiej ilości tytanianu butylu zachodzi dalsze przeestryfikowanie przy równoczesnym odszczepieniu kwasu octowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów dwuarylowych aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, których grupy karboksylowe nie sąsiadują ze sobą, zwłaszcza kwasów izo- i tereftalowego i ich pochodnych podstawionych w pierścieniu, **znamienny tym**, że odpowiednie kwasy dwukarboksylowe lub ich estry o 1–6 atomach węgla w grupie alkilowej ogrzewa się do temperatur powyżej 140°C z równoważnikowymi ilościami lub niewielkim nadmiarem fenolu i bezwodnika octowego, w obecności katalizatorów przeestryfikowania, a uwolniony kwas octowy i ewentualnie octan etylu możliwie szybko usuwa z mieszaniny reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako niższe estry alkilowe stosuje się estry dwumetylowe kwasów dwukarboksylowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako katalizatory przeestryfikowania stosuje się związki antymonu, cyny, glinu lub tytanu, metaliczny magnez, metaliczny glin lub mieszaniny tych substancji w ilości 0,1–5,0% w przeliczeniu na wyjściowy kwas dwukarboksylowy.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania estrów arylowych kwasu tereftalowego stosuje się jako katalizator tytanian butylu.