

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2096/93

(51) Int.Cl.⁶ : **C07C 69/757**

(22) Anmeldetag: 19.10.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1996

(45) Ausgabetag: 25. 9.1996

(56) Entgegenhaltungen:

EP 0536083A1 EP 0057873A1

(73) Patentinhaber:

CHEMIE LINZ GMBH
A-4021 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

SCHWARZ FRANZ-THOMAS DIPL.ING. DR.
WOLFERN, OBERÖSTERREICH (AT).
ALTREITER JOHANN
NEUMARKT, OBERÖSTERREICH (AT).
MÜSTL FRANZ
ST. VEIT, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR UMESTERUNG VON DIMETHYLSUCCINYLSUCCINAT

(57) Verfahren zur Umesterung von Dimethylsuccinylsuccinat mit einem oder mehreren aliphatischen Alkoholen, die jeweils mindestens 2 C-Atome aufweisen, in Gegenwart eines sauren Katalysators mit oder ohne die Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittels unter Sauerstoffausschluß und unter Druck, wobei zumindest eine der beiden Methoxygruppen durch die dem verwendeten Alkohol entsprechende Oxygruppe ersetzt wird.

AT 401 515 B

Dialkylsuccinate werden beispielsweise in der Chinacridonsynthese als Ausgangsprodukt verwendet. Dabei wird nach dem grundlegenden Reaktionsschema für Chinacridonsynthesen, das in GB-PS 891.640 geoffenbart ist, im ersten Schritt Diethylsuccinat zum entsprechenden Diethylsuccinylsuccinat kondensiert.

In US-PS 4,435,589 wird ein Verfahren gemäß dem in GB-PS 891,640 beschriebenen Reaktionsschema, ausgehend von Dimethylsuccinat in Methanol als Lösungsmittel beschrieben. Die Ausbeuten der nach diesem Verfahren als Zwischenprodukt für Chinacridon hergestellten 2,5-Dianilinoterephthalsäuren betragen aber nur etwa 70 %. Die geringen Ausbeuten sind gemäß EP-A1-0 536 083 auf die geringe Löslichkeit von Dimethylsuccinat und dessen Folgeprodukten, die gemäß dem beschriebenen Reaktionsschema gebildet werden, in einem Lösungsmittel zurückzuführen. In EP-A1-0 536 083 wird daher vorgeschlagen, Dimethylsuccinat mit Hilfe von aliphatischen Alkoholen, die 2 bis 6 C-Atome aufweisen, umzuestern und die Umesterungsprodukte, die infolge der längeren hydrophoben Seitenketten eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, zur Herstellung von Chinacridonen gemäß dem beschriebenen Reaktionsschema einzusetzen. Gemäß der Beispiele gelingt jedoch die Umsetzung, die in Gegenwart von Metallalkoholat durchgeführt wird, in keinem Fall vollständig, sodaß das Reaktionsgemisch stets ansehnliche Mengen von unumgesetztem Dimethylsuccinat enthält. Die Löslichkeit des dementsprechend hergestellten Dialkyl-, Methylalkyl- und Dimethylsuccinatgemisches scheint in organischen Lösungsmitteln gegenüber jener von Dimethylsuccinat allein nicht sehr verbessert, denn gemäß der Beispiele muß auch zur Umsetzung der umgeesterten Succinate die toxische Mischung aus Biphenyl und Diphenyloxid (Dowtherm A) verwendet werden.

Es wurde nun unerwarteterweise gefunden, daß Dimethylsuccinylsuccinat mit einem Alkohol, der mindestens 2 C-Atome aufweist, umgeestert werden kann, wobei praktisch kein Dimethylsuccinylsuccinat unreagiert zurückbleibt. Dies war gänzlich unerwartet, denn aus Helvetica Chimica Acta, Vol. 62, Fasc. 5 (1979), pp. 1682 bis 1687 ist bekannt, daß Dimethylsuccinat im Gegensatz zu Diethylsuccinat infolge der außergewöhnlichen Stabilität der Methylesterbindungen nicht umgeestert werden kann. Die erfindungsgemäß umgeesterten Succinylsuccinate und ihre Folgeprodukte gemäß obigem Reaktionsschema weisen dabei eine bessere Löslichkeit als Dimethylsuccinylsuccinat und dessen Folgeprodukte in umweltschonenden organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen auf und können daher in einem umweltschonenden Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dianilinoterephthalsäure in einem alkoholischen Lösungsmittel weiterverwendet werden, wobei die Ausbeuten unerwartet hoch sind. Die auf diese Weise gemäß dem beschriebenen Reaktionsschema in umweltschonenden Lösungsmitteln hergestellten 2,5-Dianilinoterephthalsäuren werden wie üblich zu den Chinacridonen ringgeschlossen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Umesterung von Dimethylsuccinylsuccinat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Dimethylsuccinylsuccinat mit einem oder mehreren unsubstituierten oder durch Phenylgruppen substituierten aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Monoalkoholen, die jeweils 2 bis 22 C-Atome aufweisen, in Gegenwart eines sauren Katalysators mit oder ohne die Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittels unter Sauerstoffausschluß und unter Druck umgesetzt wird, wobei zumindest eine der beiden Methoxygruppen durch die dem verwendeten Alkohol entsprechende Oxygruppe ersetzt wird.

Dimethylsuccinylsuccinat kann durch Kondensation von 2 Mol Dimethylsuccinat, das ein leicht erhältliches, großtechnisch erzeugtes Produkt darstellt, wie üblich hergestellt werden.

Unter Alkohol ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer aliphatischer Monoalkohol, der 2 bis 22, bevorzugt 2 bis 16, besonders bevorzugt 3 bis 8 C-Atome aufweist, beispielsweise Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Octanol, Dodecanol, Eicosanol oder ihre Isomeren wie iso-Propanol, iso-Butanol, 2-Methylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol oder eine Mischung solcher Alkohole zu verstehen, wobei der Alkohol unsubstituiert oder durch Arylgruppen, bevorzugt Phenylgruppen, wie beispielsweise Benzylalkohol substituiert sein kann. Bevorzugt wird ein unsubstituierter, aliphatischer, geradkettiger oder verzweigter Alkohol mit 3 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Bevorzugt wird nur ein Alkohol eingesetzt und nicht mehrere Alkohole.

Als saurer Katalysator werden Mineralsäuren, beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, bevorzugt Schwefelsäure, stark saure Kationenaustauscher oder organische Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure, bevorzugt Mineralsäuren eingesetzt.

Die Umsetzung kann direkt im gewünschten Alkohol stattfinden, sofern dieser unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist, oder es wird ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Verdünnungsmittel zugesetzt. Als inerte Verdünnungsmittel kommen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, Ether, wie Tetrahydrofuran oder Mischungen solcher Verdünnungsmittel in Betracht.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion wird Dimethylsuccinylsuccinat mit dem gewünschten Alkohol, dem sauren Katalysator und, falls erwünscht, dem Verdünnungsmittel gemischt und unter

Sauerstoffausschluß unter Druck erhitzt.

Pro Mol Dimethylsuccinylsuccinat werden mindestens 2 Mol Alkohol, im allgemeiner aber ein Überschuß von mindestens 5 Mol Alkohol pro Mol Dimethylsuccinylsuccinat eingesetzt. Ist der Alkohol unter den Reaktionsbedingungen flüssig, kann die Reaktion direkt im gewünschten Alkohol durchgeführt werden, wobei in diesem Fall mindestens die vierfache molare Menge Alkohol bezogen auf Dimethylsuccinylsuccinat eingesetzt wird.

Die optimale Menge des Verdünnungsmittels ist durch einfache Vorversuche mit verschiedenen Mengen leicht zu ermitteln. Der saure Katalysator wird in katalytischen Mengen, d.h. in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Molprozent bezogen auf Dimethylsuccinylsuccinat eingesetzt.

Die Reaktionsmischung wird in einem drucksicheren Gefäß unter Sauerstoffausschluß erhitzt. Dazu wird eine Inertgasatmosphäre beispielsweise mit Hilfe von Stickstoff, Helium, Argon, wie üblich aufgebaut. Die Reaktionstemperaturen betragen von etwa 60 bis 220 °C, bevorzugt von 80 bis 210 °C, besonders bevorzugt von 90 bis 160 °C. Die Reaktion wird dabei unter dem entstehenden Druck ausgeführt, wobei eine Regelung mit Hilfe des Inertgasdruckes möglich ist. Der Druck beträgt im allgemeinen von etwa 1 bis 20 bar, bevorzugt 2 bis 6 bar.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zumindest eine der beiden Methoxygruppen des Dimethylsuccinylsuccinat durch die entsprechenden Alkoxygruppen des verwendeten Alkohols ersetzt, wobei praktisch kein unreaktiertes Ausgangsprodukt zurückbleibt. Im allgemeinen entsteht ein Gemisch aus Dialkyl- und Alkylmethylsuccinylsuccinat, wobei der Alkylteil dem Alkylteil des zur Umsetzung eingesetzten Alkohols entspricht. Der Dialkylsuccinylsuccinatanteil im Produktgemisch wird dabei umso höher, je höher die Reaktionstemperatur und je länger die Reaktionszeit angesetzt wird. Wird ein Alkoholgemisch verwendet, entstehen Mischungen den verwendeten Alkoholen entsprechender Succinylsuccinate.

Der Reaktionsverlauf wird wie üblich, vorteilhaft chromatographisch verfolgt. Je nach gewünschtem Dialkylsuccinylsuccinatanteil im Produktgemisch, frühestens jedenfalls nach Verbrauch des Dimethylsuccinylsuccinats in der Reaktionsmischung, wird die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung abgekühlt. Dabei fallen die Reaktionsprodukte im allgemeinen kristallin aus. Sie werden wie üblich, etwa durch Filtration, Abzentrifugieren isoliert. In Spezialfällen kann eine Reinigung, etwa durch Umkristallisieren angeschlossen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert Methylalkyl- und Dialkylsuccinate in denen die Alkylgruppen jenen der zur Umsetzung verwendeten Alkohole entspricht. Solche Succinate sind in verschiedensten chemischen Synthesen einsetzbar. Vornehmlich werden die Produkte aber zur umweltschonenden Synthese von 2,5-Dianiliniterephthalsäuren, die eine Vorstufe bei der Chinacridonsynthese darstellen, eingesetzt. Bei dieser Synthese spielt es keine Rolle, daß gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen Mischungen aus Methylalkyl- und Dialkylsuccinylsuccinaten entstehen, da die Ester auf der späteren Synthesestufe 4. des obigen Reaktionsschemas zur Säure verseift werden, sodaß jedenfalls ab der Verseifungsstufe einheitliche Produkte entstehen.

Beispiel

Ein 0,5 l Autoklav mit Rührer und Gaseinleitrohr wurde mit 46 g Dimethylsuccinylsuccinat (0,2 Mol), 250 ml 1-Butanol und 0,52 ml konzentrierter Schwefelsäure befüllt und verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Minuten mit Stickstoff gespült und 2 Stunden auf 140 °C erhitzt. Der Reaktionsdruck betrug dabei 3 bar. Nach dem Abkühlen fiel ein Niederschlag aus, der dünnschichtchromatographisch als ein Gemisch aus Dibutylsuccinylsuccinat (DBSS) und Methyl-Butylsuccinylsuccinat (MBSS) identifiziert wurde. Dimethylsuccinylsuccinat wurde nur mehr in Spuren gefunden.

Gehalt (DBSS und MBSS): DC 99,8 % w/w
Verhältnis DBSS zu MBSS: 2 zu 1

Patentansprüche

- Verfahren zur Umesterung von Dimethylsuccinylsuccinat, **dadurch gekennzeichnet**, daß Dimethylsuccinylsuccinat mit einem oder mehreren unsubstituierten oder durch Phenylgruppen substituierten aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Monoalkoholen, die jeweils 2 bis 22 C-Atome aufweisen, in Gegenwart eines sauren Katalysators mit oder ohne die Anwesenheit eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmittels unter Sauerstoffausschluß und unter Druck umgesetzt wird, wobei zumindest eine der beiden Methoxygruppen durch die dem verwendeten Alkohol entsprechende Oxygruppe ersetzt wird.

AT 401 515 B

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkohol ein unsubstituierter, aliphatischer, geradkettiger oder verzweigter Monoalkohol mit 2 bis 16 C-Atomen eingesetzt wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkohol ein unsubstituierter, aliphatischer, geradkettiger oder verzweigter Monoalkohol mit 3 bis 8 C-Atomen eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Alkohol gleichzeitig als Verdünnungsmittel eingesetzt wird.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als saurer Katalysator eine Mineralsäure oder ein stark saurer Kationenaustauscher eingesetzt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55