

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48433

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono 22 X. 1962 (P 99 892)

Pierwszeństwo 02.II. 1962 Niemiecka
Republika Federalna

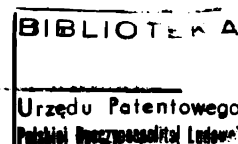
Opublikowano 3. VIII. 1964

Kl. 12 o 14

MKP C 07 c

69/76

UKD



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

Sposób wytwarzania chlorków półestrów ewentualnie podstawionych przez chlorowiec kwasów benzenodwukarboksylowych

1

Według opisu patentowego nr 47442 chlorki półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych oraz ich pierścieniowych produktów podstawienia, w szczególności kwasów izo- i tereftalowego, otrzymuje się w ten sposób, że estry kwasu trójchlorometylobenzoowego pierwszorzędowych alkoholi aromatycznych, przede wszystkim takich, które zawierają do 5 atomów węgla, w szczególności estry metylowe ogrzewa się w podwyższonej temperaturze, w szczególności w granicach 100 – 160°C, korzystnie 120 – 130°C, z równocząsteczkowymi ilościami odpowiednich kwasów metylobenzoowych, w obecności małych ilości chlorku żelazowego, korzystnie 0,1% i otrzymaną mieszaninę chlorku półestru kwasu dwukarboksylowego i chlorku kwasu metylobenzoowego rozdziela się przez destylację.

Stwierdzono, że chlorki półestrów ewentualnie podstawionych przez chlorowiec kwasów benzenodwukarboksylowych, w szczególności kwasów izo- i tereftalowego, można otrzymywać z estrów kwasu trójchlorometylobenzoowego pierwszorzędowych, nasyconych, alifatycznych alkoholi, zawierających do 5 atomów węgla, w szczególności z estrów metylowych, jeżeli podda się je reakcji z równocząsteczkowymi ilościami półestrów kwasów benzenodwukarboksylowych w podwyższonej temperaturze, zwłaszcza w temperaturach 50 – 160°C, korzystnie 100–130°C, w obecności ko-

2

genków w ilości 0,01 – 1, 00% wagowych jako katalizatorów, w szczególności chlorku żelazowego lub chlorku antymonowego.

W toku reakcji powstają w prawie ilościowej wydajności z jednego mola estru kwasu trójchlorometylobenzoowego i jednego mola półestru kwasu benzenodwukarboksylowego, przy odszczerpieniu jednego mola chlorowodoru, dwa mole wytworzonego według wynalazku chlorku półestru kwasu benzenodwukarboksylowego. Ponieważ nie powstają żadne produkty uboczne, chlorek półestru w licznych przypadkach, w których nie stawia się szczególnych wymagań co do barwy i czystości, może być stosowany natychmiast do dalszej przeróbki. Zresztą na drodze zwykłego prze-
destylowania otrzymuje się łatwo produkt całkowicie bezbarwny i czysty.

Potrzebne do prowadzenia reakcji według wynalazku jako materiał wyjściowy estry kwasu trójchlorometylobenzoowego szczególnie korzystnie otrzymuje się z estru metylowego kwasu m- lub p-toluenowego lub ich produktów podstawienia chlorowcami, na przykład przez chlorowanie na świetle w temperaturach powyżej 150°C, poprzez chlorki trójchlorometylobenzoiłu, które można natychmiast za pomocą alkoholu przeprowadzić w estry.

Jako estry kwasu trójchlorometylobenzoowego mogą być stosowane według wynalazku także pierwszorzędowe, nasycone, alifatyczne alkohole,

jak na przykład alkohol metylowy, etylowy, propylowy, butylowy i amylowy. Jako katalizatory oprócz chlorku żelazowego i chlorku antymonowego wchodzi w rachubę na przykład chlorek cynku, chlorek glinu, fluorek boru i inne.

Sposobem według wynalazku przy odszczepieniu chlorowodoru powstaje w krótkim czasie chlorek półestru. Reakcja kończy się całkowicie po upływie 1–2 godzin. Koniec reakcji poznaje się po ustaniu wywiązywania się wodoru. W reakcji wymiany najszybciej i najpełniej reagują estry metylowe.

Chlorki półestrów kwasów benzenodwukarboksylowych są wartościowymi produktami pośrednimi do wytwarzania tworzyw sztucznych na drodze polikondensacji.

Przykład I. 253,5 części wagowych estru metylowego kwasu p-tróchlorometylobenzoowego i 180 części wagowych estru jednometylowego kwasu tereftalowego po dodaniu 0,4 części wagowych chlorku żelazowego, ogrzewa się mieszając w temperaturze 120°C. W temperaturze 100°C zachodzi już wyraźne odszczepienie chlorowodoru. Po dwugodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 120–130°C tworzy się klarowny brunatny roztwór a z mieszaniny reakcyjnej, nawet po podwyższeniu temperatury do 150°C, nie odszczepia się więcej chlorowodór. Po przedestylowaniu w próżni otrzymuje się pod ciśnieniem 15 torów w temperaturze wrzenia 140–140,5°C, 363 części wagowych chlorku estru metylowego kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 54°C.

Przykład II. 253,5 części wagowych estru metylowego kwasu m-tróchlorometylobenzoowego i 180 części wagowych estru jednometylowego kwasu izoftalowego po dodaniu 0,4 części wa-

gowych pięciochlorku antymonowego ogrzewa się w ciągu godziny w temperaturze 120 – 130°C. Już w temperaturze 70°C zachodzi wyraźne wywiązywanie się chlorowodoru. Po zakończeniu reakcji, otrzymuje się po destylacji próżniowej pod ciśnieniem 12 torów w temperaturze wrzenia 144 – 146°C, 372 części wagowych chlorku estru metylowego kwasu izoftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorków półestrów ewentualnie podstawionych przez chlorowiec kwasów benzenodwukarboksylowych, w szczególności kwasów tere- i izoftalowego z estrów kwasu tróchlorometylobenzoowego pierwszorzędowych, nasyconych, alkoholi alifatycznych zawierających do 5 atomów węgla, znamienny tym, że estry kwasu tróchlorometylobenzoowego poddaje się reakcji z równocząsteczkowymi ilościami półestrów kwasów benzenodwukarboksylowych w podwyższonej temperaturze, w obecności 0,01–1,00% wagowych koordynacyjnie nienasyconych nieorganicznych halogenków jako katalizatorów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się estry metylowe kwasów tróchlorometylobenzoowych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności chlorku żelazowego lub pięciochlorku antymonowego.
4. Sposób według zastrz. 1 – 3, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturach 50 – 160°C.
5. Sposób według zastrz. 1 – 4, znamienny tym, że reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturach 100 – 130°C.