



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219687

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 07 05 81
(21) (PV 3355-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/80

(75)

Autor vynálezu

RATTAY VLADIMÍR ing., GARAJ JÁN prof. ing. DrSc., BRATISLAVA,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA, ŠTEFANEC JOZEF ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy difenylesterov kyseliny o-ftálovej

Vynález rieši spôsob prípravy difenylesterov kyseliny oftálovej z anhydridu kyseliny ftálovej a difenylesterov alebo di-o-tolylesteru kyseliny siričitej a to v ich molárnom pomere 1 : 1,0 až 1,1. Reakcia prebieha v prostredí inertného rozpúšťadla, za prítomnosti 0,0025 až 0,1 mólu organickej dusíkatej bázy pri teplote 100 až 120 °C počas 6 až 12 hodín.

Difenylestery kyseliny ftálovej je možné použiť ako pomocné prostriedky, predovšetkým ako zmäkčovadlá do plastických látok.

Vynález sa týka spôsobu prípravy difenylesterov kyseliny o-ftálovej.

Diarylestery kyseliny o-ftálovej sa nedarí pripraviť bežným spôsobom z anhydridu kyseliny ftálovej a fenolu v prítomnosti či už bázičských alebo kyslých katalyzátorov. Touto cestou sa dajú pripraviť len monoarylestery kyseliny ftálovej a fenolu za relatívne nízkej teploty. Pri pokusoch pripraviť z monoarylesteru kyseliny ftálovej a ďalšej molekuly fenolu diarylester kyseliny ftálovej pri vyššej teplote bol späť izolovaný fenol a anhydrid kyseliny ftálovej. Z týchto dôvodov sa diarylestery až doteraz spoľahlivo pripravovali reakciou dichloridu kyseliny ftálovej a dvoch molekúl príslušného fenolu alebo jej alkalické soli (Schrader, Ber. 7,705; Pawlewski, Ber. 28, 108; Mayer, Ber. 26,209; Blicke, Weinkavf, J. Am. Chem. Soc., 54, 330 (1932). Ďalej bola venovaná pozornosť reakcii monoarylesteru kyseliny ftálovej a fenolu v prítomnosti chloračného činidla ako je fosforpentachlorid a to ako v prítomnosti rozpúšťadla, tak i bez rozpúšťadla (Bischoff, Hedenström, Ber. 35, 4092; USA patent č. 3 076 837) ako aj spôsobu prípravy diarylesterov karboxylových kyselín z príslušnej kyseliny a z diarylkarbonátov v prítomnosti kyslíčnikov kovov alkalických zemín alebo v prítomnosti hydroxidov, alkoholátov alebo terciárnych organických amínov, pričom táto reakcia sa uskutočňuje za zníženého tlaku a v rozmedzí teplôt 80 až 30 °C (DAS č. 1 115 252).

Nedostatky uvedených spôsobov sú v podstatnej miere odstránené u spôsobu prípravy difenylesterov kyseliny o-ftálovej podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že anhydrid kyseliny ftálovej reaguje s difenylesterom alebo di-o-tolyesterom kyseliny síričitej v molárnom pomere 1 : 1,0 až 1,1 v prostredí inertného rozpúšťadla a za prítomnosti 0,0025 až 0,1 mólu organickej dusíkatej bázy pri teplote 100 až 120 °C po dobu 6 až 12 hodín. Postupovať sa môže takým spôsobom, že namiesto inertného rozpúšťadla sa použije organická dusíkatá báza ako rozpúšťadlo, v ktorom sa uskutočňuje popísaná reakcia za takých istých podmienok, ako bolo uvedené.

Spôsobom podľa vynálezu sa pripravujú diarylestery kyseliny ftálovej, ktoré je možné použiť ako pomocné prostriedky, predovšetkým ako zmäkčovadlá do plastických látok.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že pri príprave vzniká požadovaný difenylester, resp. substituovaný difenylester kyseliny ftálovej vo vysokom výťažku a pomerne vysokej čistoty. Reakciu je možné uskutočniť v bežnom zariadení a pri relatívne nízkej teplote. Po ukončení reakcie sa rozpúšťadlo oddestiluje a takto získaný surový diarylester kyseliny ftálovej je možné použiť pre technickú prax alebo je možné produkt prečistiť, najlepšie prekryštalizovaním z n-heptánu a získať tak produkt výraznej čistoty vo vysokom výťažku.

Predmet vynálezu je popísaný v príkladoch riešenia bez toho, aby sa iba na tieto obmedzoval.

Príklad 1

219687

Do Erlenmayerovej banky obsahu 1000 ml sa navážilo 2,96 g (0,02 mólu) anhydridu kyseliny ftálovej a 5,15 g (0,022 mólu) difenylesteru kyseliny síričitej a pridalo sa 10 ml pyridínu. Reakčná zmes sa miešala a zohrievala pod spätným chladičom, a to pri teplote 115 °C po dobu 10 hodín. Po ukončení reakcie sa za zníženého tlaku oddestiloval pyridín. Zbytok je kryštalický produkt – technický difenylester kyseliny ftálovej, získaný prakticky v kvantitatívnom výťažku. Kryštalizáciou z n-heptánu sa získalo 5,8 g (91,2 %-ný výťažok) a po zpracovaní matečného lúhu sa získalo ešte 0,4 g (6,3 %-ný výťažok) bezfarebného kryštalického produktu s teplotou topenia 71 °C. Spolu je to 97,48 %-ný výťažok.

Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že pomer reagujúcich komponentov bol zmenený a to na 2,96 g (0,02 mólu) anhydridu kyseliny ftálovej sa použije 4,68 g (0,02 mólu) difenylesteru kyseliny síričitej a doba reakcie sa predĺžila na 12 hodín. Po kryštalizácii z n-heptánu sa získalo 5,0 g (78,6 %) difenylesteru kyseliny ftálovej a po spracovaní matečného lúhu sa získalo ešte 0,6 g (9,43 %), čo spolu predstavuje 5,6 g t. j. 88,05 %-ný výťažok.

Príklad 3

Postupovalo sa ako v príklade 2, ale doba reakcie bola skrátená na 6 hodín. Spolu sa získalo 4,8 g (75,4 %-ný výťažok) difenylesteru kyseliny ftálovej.

Príklad 4

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že po ukončení reakcie bol za zníženého tlaku oddestilovaný pyridín. Získalo sa 6,31 g (99,2 %-ný výťažok) difenylesteru kyseliny ftálovej. Takto získaný produkt je možné použiť priamo, ako technický produkt, bez predchádzajúceho čistenia.

Príklad 5

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako rozpúšťadlo sa použil toluén a to v množstve 10 ml (8,7 g) a ako katalyzátor bolo použitého 0,2 g (0,0025 mólu) pyridínu. Teplota reakcie bola 111 °C a doba trvania reakcie bola predĺžená na 13 hodín. Výťažok difenylesteru kyseliny ftálovej je 4,2 g (66,4 %-ný výťažok).

Príklad 6

Postupovalo sa ako v príklade 5 s tým rozdielom, že bolo ako katalyzátoru použitého 7,9 g (0,1 mólu) pyridínu. Výťažok difenylesteru kyseliny ftálovej bol 5,4 g (84,9 %-ný výťažok).

Príklad 7

Postupovalo sa ako v príklade 5 s tým rozdielom, že namiesto pyridínu bol ako katalyzátor použitý

3-metylpyridín. Z pokusu sa obvyklým spôsobom získalo 5,8 g (91,2 %-ný výťažok) difenylesteru kyseliny ftálovej.

Príklad 8

Do Erlenmayerovej banky obsahu 100 ml sa odvážilo 2,96 g anhydridu kyseliny ftálovej a 5,8 g

(0,022 molu) o-tolylesteru kyseliny siričitej a pridalo sa 10 ml pyridínu. Spôsob prípravy bol rovnaký ako v príklade 1, doba reakcie bola 10 hodín. Po kryštalizácii z n-heptánu a po spracovaní matečného lúhu sa získalo 6,81 g (98,2 %-ný výťažok) produktu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy difenylesterov kyseliny o-ftálovej, vyznačený tým, že anhydrid kyseliny ftálovej reaguje s difenylesterom alebo di-o-tolylesterom kyseliny siričitej v molárnom pomere 1 : 1,0 až 1,1

v prostredí inertného rozpúšťadla a za prítomnosti 0,0025 až 0,1 mólu organickej dusíkatej bázy pri teplote 100 až 120 °C po dobu 6 až 12 hodín.