



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 17.II.1964 (P 103 755)

Pierwszeństwo: 20.II.1963 Niemiecka  
Republika  
Federalna

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 12 o, 14

MKP C 07 c

69/76

UKD



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

Sposób wytwarzania estrów kwasów alkilobenzenomonokar-  
boksylowych chlorowanych w pierścieniu

1

Wytwarzanie estrów kwasów alkilobenzenokarbok-  
syłowych z chlorowanym pierścieniem benzenowym,  
szczególnie chlorowanych estrów kwasu toluilowego  
następowało wiele trudności, ponieważ trzeba je było  
sporządzać drogą estyfikowania odpowiednich chlo-  
rowanych kwasów, które z kolei można otrzymać  
tylko metodami okólnymi. Chlorowanie bezpośrednie  
pierścienia benzenowego kwasów alkilobenzenokar-  
boksylowych jest na ogół niemożliwe; i tak na przy-  
kład dla otrzymania kwasu 3-chloro-4-metylobenzo-  
oesowego trzeba wyjść z 2-chloro-para-1-cymenu, któ-  
ry częściowo utlenia się kwasem azotowym do kwa-  
su chlorotoluilowego.

We francuskim opisie patentowym nr 1 169383  
opisano sposób sporządzania chlorków kwasu toluilo-  
wego, chlorowanego w pierścieniu, które mogą słu-  
żyć jako materiał wyjściowy do odpowiednich estrów.  
Jednakże otrzymywanie chlorków kwasowych jest  
kosztowne, a praca z tymi substancjami, bardzo  
wrażliwymi na wilgoć i działającymi korodująco jest  
bardzo kłopotliwa.

Opisano już także sposoby chlorowania na świetle  
estrów kwasu toluilowego, w których prowadzi się  
proces w różnych warunkach temperatury. W tem-  
peraturach powyżej 100°C zostaje zaatakowana za-  
równo grupa alkilowa, jak i estrowa i otrzymuje się  
chlorek tróchlorometylobenzoiłu. Można jednak  
w niższych temperaturach także tak chlorować, że  
powstaje głównie ester metylowy kwasu monochloro-  
metylobenzoesowego. Jednakże i w tym przypadku

2

grupa estrowa zostaje w pewnym stopniu zaatako-  
wana.

O chlorowaniu pierścienia estrów aromatycznych  
kwasów karboksylowych nie ma danych literaturo-  
wych. Nie można było także oczekiwać, że zajdzie  
w odpowiednich warunkach tego rodzaju reakcja,  
w której grupa estrowa pozostanie nie zaatakowana,  
ponieważ zdolność reakcyjną aromatycznego pierś-  
cienia obniża silnie grupa karbalkoksyłowa.

Stwierdzono, że można otrzymać chlorowane wy-  
łącznie w pierścieniu estry kwasów alkilobenzeno-  
monokarboksylowych, jeśli estry, otrzymane z kwa-  
sów alkilobenzenomonokarboksylowych posiadają-  
cych jedną lub kilka grup alkilowych o jednym do  
czterech atomach węgla i z alkanoli (alkoholi alifa-  
tycznych) o 1 do 4 atomów węgla — a zwłaszcza izo-  
meryczne estry metylowe kwasu toluilowego podda-  
je się działaniu chloru w ciemności w obecności  
znanych przenośników chloru, korzystnie chlorku  
żelazowego (III) i (lub) chlorku glinu w temperatu-  
rze poniżej 50°C ewentualnie w obecności rozpusz-  
czalników.

W tych warunkach otrzymuje się nieoczekiwanie  
produkty chlorowania, w których chlor podstawio-  
ny jest wyłącznie w pierścieniu benzenowym i któ-  
rych grupa estrowa nie jest zaatakowana. Reakcja  
prowadzi do otrzymania przede wszystkim monochlo-  
ropochodnych. W przypadku estrów posiadających  
więcej niż 1 grupę alkilową przy pierścieniu, jak np.  
w estrze metylowym kwasu 2,4-dwumetylobenzoeso-

wego można pierścień podstawić dwoma atomami chloru.

Najkorzystniejsze temperatury reakcji wynoszą 20–50°C. Poniżej tego zakresu temperatur zachodzi wprawdzie jeszcze chlorowanie, jednak reakcja przebiega wtedy tylko bardzo powoli, przy małym wykorzystaniu chloru. W temperaturach powyżej 50°C zachodzi już rozpad grupy estrowej tak, że zamiast chlorowanego estru otrzymuje się odpowiedni chlorowany kwas i chlorek metylu.

Jako katalizatory można stosować znane przenośniki chloru przy chlorowaniu pierścienia w związkach aromatycznych, takie jak żelazo, antymon, chlorek antymonu, chlorek molibdenu, czterochlorek tytanu (IV), chlorek cynowy (IV) jod i chlorek jodu (I). Szczególnie korzystne są chlorek żelazowy (III) lub chlorek glinu albo mieszanina obu tych związków. Najkorzystniejsze ilości, jakie należy stosować wynoszą 1–10%. Ewentualnie można użyć jeszcze większych ilości katalizatora.

Jako substancje wyjściowe w sposobie według wynalazku można stosować estry kwasów alkilobenzoesowych z jedną lub kilkoma grupami alkilowymi o 1 do 4 atomach węgla w grupie alkilowej i alkanoli o 1 do 4 atomów węgla, np. estry metylowe, etylowe, propylowe i butylowe izomerycznych kwasów toluilowych, kwasów dwumetylobenzoesowych, kwasów butylobenzoesowych mających trzeciorzędową resztę butylową. Sposób według wynalazku najlepiej nadaje się do chlorowania estrów metylowych kwasów toluilowych.

Estry ciekłe chloruje się w obecności katalizatora przez wprowadzanie chloru do momentu, aż do pobrania żądanej jego ilości, ewentualnie podczas oziębiania w celu odprowadzenia ciepła reakcji. Do estrów, które w temperaturach stosowanych w reakcji są ciałami stałymi stosuje się obojętne (niepolarne) rozpuszczalniki, np. czterochlorek węgla.

Korzystnie chlorowanie, po wprowadzeniu około 50–60% obliczonej ilości chloru, przerywa się ponieważ wtedy szybkość pochłaniania chloru silnie spada. Nie przereagowany ester wyjściowy można bez trudności oddzielić przez destylację od produktu chlorowania, ponieważ temperatury wrzenia obu związków są wystarczająco od siebie oddległe.

Dla lepszego wykorzystania chloru przy przeprowadzaniu reakcji na skalę techniczną korzystnie prowadzi się ją sposobem ciągłym przy zastosowaniu przeciwprądu reagentów lub też niewykorzystane gazy z pierwszej fazy chlorowania wprowadza się do następnego reaktora, w którym też odbywa się chlorowanie.

Chlorowane estry kwasów alkilobenzoesowych są cennymi surowcami do syntez organicznych. Tak np. estry kwasu chlorotoluilowego mogą służyć jako substancja wyjściowa do otrzymania kwasów chloroftalowych. Posiadają one ponadto duże znaczenie jako rozpuszczalniki, jako zmiękczacze dla tworzyw sztucznych i jako środki do zwalczania szkodników.

Przykład I. 1500 g (10 moli) estru metylowego kwasu p-toluilowego stapia się przez ogrzanie do temperatury 40°C i dodaje do niego 30 g chlorku żelazowego (III). Do stopu wprowadza się w temperaturze 40–50°C w ciemności w ciągu 5 godzin strumień chloru z szybkością 1 litr (minutę, przy czym dla

utrzymania temperatury 40°C trzeba stosować początkowo, oziębianie, a następnie lekkie ogrzewanie. Po zakończeniu reakcji nie przereagowany chlor usuwa się przez wdmuchiwanie powietrza, a katalizator oddziela się przez wytrząsanie z wodą. Mieszaninę reakcyjną ważącą około 1690 g poddaje się destylacji w próżni. Otrzymuje się najpierw 650 g niezmiennego estru metylowego kwasu p-toluilowego. Po odpędzeniu 45 g frakcji pośredniej przedestylowuje w temperaturze 119–121°C przy ciśnieniu 10 torr 995 g estru metylowego kwasu 3-chloro-4-metylobenzoesowego, co odpowiada wydajności 95% w stosunku do przereagowanego estru metylowego kwasu p-toluilowego.

Chlorowany ester wykazuje temperaturę topnienia 28–29°C, liczbę zmydlenia 305 (obliczona 304) i zawartość chloru 19,1% (obliczona 19,2%).

Przykład II. Do 164 g (1 mola) estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego wprowadza się po dodaniu 3,2 g chlorku żelazowego (III) w ciągu 4 godzin w ciemności strumień chloru z szybkością 0,5 litra/minutę, przy czym temperaturę utrzymuje się między 20 a 30°C, w związku z czym trzeba z początku silnie chłodzić wodą. Następnie wprowadza się jeszcze w ciągu 1 godziny chlor w temperaturze 40°C, po czym mieszaninę reakcyjną wymywa się rozcieńczonym kwasem solnym i wodą w celu usunięcia katalizatora. W czasie destylacji w próżni otrzymuje się 15 g niezmiennionej substancji wyjściowej. Następnie przedestylowuje w temperaturze 136–138°C przy ciśnieniu 15 torr 141 g estru metylowego kwasu x-chloro-2,4-dwumetylobenzoesowego, co odpowiada wydajności 78% w stosunku do przereagowanego estru metylowego kwasu 2,4-dwumetylobenzoesowego. Zawartość chloru 17,7% (obliczona 17,85%), chloru zmydlającego się 0%. Następnie przedestylowuje się przy 3 torr w temperaturze 120–140°C jeszcze 35 g estru o zawartości chloru = 24%, co odpowiada mieszaninie estrów metylowych kwasów mono- i dwu-chloro-2,4-dwumetylobenzoesowego.

Przykład III. Do 672 g estru butylowego kwasu p-toluilowego (3,5 mola) wprowadza się po dodaniu 13 g chlorku żelazowego (III) i 6 g chlorku glinu w ciągu 2,5 godziny w ciemności strumień chloru z prędkością 0,5 litra/minutę, przy czym temperatura wzrasta z 30 do 50°C. Po wydmuchaniu powietrzem rozpuszczonego chloru i wymyciu katalizatora prowadzi się destylację w próżni. Odkrykuje się 415 g nieprzereagowanego estru butylowego kwasu p-toluilowego o temperaturze wrzenia 130–133°C przy ciśnieniu 10 torr. Po odpędzeniu 41 g frakcji pośredniej, przedestylowuje w temperaturze 151–153°C przy ciśnieniu 10 torr 262 g estru butylowego kwasu 3-chloro-4-metylobenzoesowego. Zawartość chloru 15,4% (obliczona 15,65%) liczba zmydlenia 249 (obliczona 247), zmydlający się chlor 0%. Wydajność 86,5% w stosunku do przereagowanego estru butylowego kwasu p-toluilowego.

Przykład IV. Do 234 g estru butylowego kwasu butylobenzoesowego o trzeciorzędowej reszcie butylowej wprowadza się po dodaniu 4,6 g chlorku żelazowego (III) w ciągu 5 godzin w ciemności strumień chloru z prędkością 0,5 litra/minutę. Ponieważ chlor jest wolno wchłaniany, dodaje się dalsze 9,3 g chlor-

ku żelazowego i wprowadza dalej chlor w temperaturze 40—50°C w ciągu 8 godzin. Po wymyciu katalizatora produkt destyluje się w próżni, przy czym w temperaturze 162—164°C przy ciśnieniu 10 torr przechodzi najpierw 90 g nieprzereagowanego estru butylowego kwasu butylobenzoowego o trzeciorzędowej reszcie butylowej. Po odpędzeniu 25 g frakcji pośredniej przedestylowuje w temperaturze 176—179°C przy ciśnieniu 10 torr 91 g estru butylowego kwasu 3-chloro-4-butylobenzoowego mającego trzeciorzędową resztę butylową. Zawartość chloru 13% (obliczona 13,2%) liczba zmydlenia 211 (obliczona 209), chloru zmydlającego się 0%. Przez zmydlenie alkaliem ciekłego estru butylowego otrzymuje się kwas 3-chloro-4-butylobenzoowy o trzeciorzędowej reszcie butylowej, który topnieje w temperaturze 179°C. Liczba kwasowa 265 (obliczona 264). Zawartość chloru 16,65% (obliczona 16,7%).

Przykład V. Do 300 g estru metylowego kwasu p-toluilowego wprowadza się w ciemności po dodaniu 6 g chlorku tytanu (IV) strumień chloru w ciągu 7 godzin w temperaturze 30—50°C z prędkością 0,5 litra/minutę. Po wypędzeniu rozpuszczonego chloru za pomocą powietrza i po zhydrolizowaniu katalizatora przez wytrząsanie z wodą oraz po odsączeniu wodorotlenku tytanu produkt destyluje się w próżni. Przedestylowuje najpierw 126 g niezmiennego estru metylowego kwasu p-toluilowego. Po odpędzeniu 26 g frakcji pośredniej przedestylowuje w temperaturze 122—124°C przy ciśnieniu 12 torr ester metylowy kwasu 3-chloro-4-metylo-benzoowego. Otrzymuje się 181 g tego estru o zawartości chloru = 18,9% (obliczona 19,2%) o liczbie zmydlenia 305 (obliczona 304) i temperaturze topnienia 28°C.

Przykład VI. Do 1050 g (7 moli) estru metylowego kwasu m-toluilowego wprowadza się po dodaniu 23 g chlorku żelazowego (III) w temperaturze 50°C w ciemnościach w ciągu 5,5 godziny strumień chloru z prędkością 1 litra/minutę. Po wydmuchiowaniu powietrzem rozpuszczonego chloru i wymyciu katalizatora produkt destyluje się w próżni. Najpierw przedestylowuje 580 g nieprzereagowanego estru metylowego kwasu m-toluilowego. Po odpędzeniu 67 g frakcji pośredniej następuje destylacja w temperaturze 122—124°C przy ciśnieniu 12 torr 530 g estru metylowego kwasu x-chloro-3-metylobenzoowego, co odpowiada wydajności 93% w odniesieniu do przereagowanego substratu, liczba zmydlenia 306 (obliczona 304), zawartość chloru 19,1% (obliczona 19,2), zmydlający się chlor 0%. Otrzymany chlorowany ester stanowi mieszaninę izomerów, która jak to wykazują badania wykonane z pomocą chromatografii gazowej — zawiera około 30% estru metylowego kwasu 4-chloro-3-metylo-benzoowego, podczas gdy pozostałe 70% odpowiada prawdopodob-

nie 6-chloro-izomerowi. Jeśli przy chlorowaniu podniesie się temperaturę reakcji powyżej 50°C, to występuje pęknięcie wiązania estrowego i tworzy się wolny chlorowany w pierścieniu kwas, tak jak to opisano w przykładzie VII.

Przykład VII. Do 300 g estru metylowego kwasu p-toluilowego po dodaniu 6 g chlorku żelazowego (III) wprowadza się przez płytkę ze spieku w ciemności strumień chloru z prędkością 1 litra/minutę w ciągu 10 godzin, przy czym temperatura w czasie pierwszych 5 godzin utrzymuje się na poziomie 70—80°C. Rozpoczyna się przy tym powolna krystalizacja tak, że trzeba w dalszym przebiegu reakcji podwyższyć temperaturę do 120°C, aby uniknąć zaczopowania płytki ze spieku. Przy oziębieniu mieszanina reakcyjna zastyga na gęstą bryłę krystaliczną, którą miesza się z równą objętością czterochloru węgla. Kryształy odsąca się na pompie, wymywa czterochlorkiem węgla i przekrystalizowuje z toluenu. Otrzymuje się 53 g kwasu 3-chloro-4-metylobenzoowego o temperaturze topnienia 196—198°C (korygowanej), liczbie kwasowej 328 (obliczona 329), liczbie zmydlenia 328,5, zawartość chloru 21,0% (obliczona 20,8%), zmydlający się chlor 0%. Z przesączonego roztworu czterochloru węgla można uzyskać dalsze ilości kwasu przez wytrząsanie z roztworem węglanu sodowego. Po wyodrębnieniu kwasu drogą wytrząsania odpędza się czterochlorek węgla, a suchą pozostałość poddaje destylacji w próżni. Po odpędzeniu przedgonu w postaci nieprzereagowanego estru metylowego kwasu p-toluilowego otrzymuje się ester metylowy kwasu 3-chloro-4-metylobenzoowego o temperaturze topnienia 28°C.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów kwasów alkilobenzenomonokarboksylowych chlorowanych w pierścieniu, **znamienny tym**, że estry otrzymane z kwasów alkilobenzenomonokarboksylowych posiadających jedną lub więcej grup alkilowych o 1—4 atomach węgla i z alkanoli o 1—4 atomach węgla — traktuje się chlorem w ciemności w obecności przenośników chloru w temperaturach niższych niż 50 °C, ewentualnie w obecności rozpuszczalników.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorowanie prowadzi się w temperaturze 20—50°C.
3. Sposób według zastrz. 1, i 2, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się chlorek żelazowy (III) lub chlorek glinu albo ich mieszaniny w ilościach 1 — 10% w stosunku do ilości użytego estru.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako substancję wyjściową stosuje się ester metylowy kwasu toluilowego.