



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 63/68  
C 07 D 307/89



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**634 814**

⑰ Gesuchsnummer: 3664/78

⑳ Anmeldungsdatum: 05.04.1978

⑳ Priorität(en): 06.04.1977 JP 52-38563

㉔ Patent erteilt: 28.02.1983

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.02.1983

⑦③ Inhaber:  
Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated,  
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

⑦② Erfinder:  
Michihiro Tsujimoto, Tachikawa-shi/Tokyo-to (JP)  
Tsutomu Nishizawa,  
Kamakura-shi/Kanagawa-ken (JP)  
Kiyoharu Hasegawa,  
Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)  
Nobuyoshi Abe, Machida-shi/Tokyo-to (JP)

⑦④ Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

⑤④ **Chlorierte 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid und Herstellungsverfahren dafür.**

⑤⑦ Neue chlorierte 4-Methylphthalsäuren oder deren Anhydride der Formel

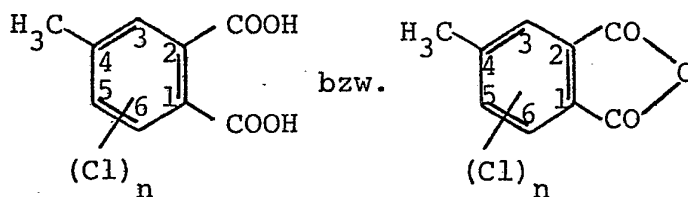


Form ihrer entsprechenden Anhydride als Kristalle abgetrennt werden. Die erhaltenen chlorierten 4-Methylphthalsäure-anhydride sind wertvolle Zwischenprodukte in der Herstellung von Farbstoffen und Pigmenten.

worin n eine ganze Zahl von 1-3 mit der Massgabe bedeutet, dass das Chloratom in 3- oder 5- Stellung steht, wenn n 1 bedeutet, und dass die Chloratome in 3- und 5-Stellung stehen, wenn n 2 bedeutet, werden hergestellt durch Lösen von 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure und Umsetzung der Lösung mit Chlor, vorzugsweise in Gegenwart einer katalytischen Menge Jod, wobei als rohes Endprodukt ein Gemisch von chlorierten 4-Methylphthalsäuren erhalten wird. Durch thermische Dehydratation in einem inaktiven organischen Lösungsmittel können aus dem Gemisch jede der chlorierten Verbindungen in

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Chlorierte 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid der Formel



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3 mit der Massgabe bedeutet, dass das Chloratom in 3- oder 5-Stellung steht, wenn n 1 bedeutet, und dass die Chloratome in 3- und 5-Stellung stehen, wenn n 2 bedeutet.

2. 5-Chlor-4-methylphthalsäure oder deren Anhydrid nach Anspruch 1.

3. 3-Chlor-4-methylphthalsäure oder deren Anhydrid nach Anspruch 1.

4. 3,5-Dichlor-4-methylphthalsäure oder deren Anhydrid nach Anspruch 1.

5. 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure oder deren Anhydrid nach Anspruch 1.

6. Verfahren zur Herstellung einer chlorierten 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure löst und die erhaltene Lösung mit Chlor umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Chlorierung bei einer Temperatur im Bereich von  $-20$  bis  $+60$  °C ausführt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Chlorierung in Gegenwart von Jod ausführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil Jod 0,01–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von 4-Methylphthalsäure-anhydrid, beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmedium konzentrierte Schwefelsäure einer Konzentration von mindestens 90 Gew.-% in einem Mengenanteil von 1 bis 10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil 4-Methylphthalsäure-anhydrid verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmedium rauchende Schwefelsäure, enthaltend bis zu 30 Gew.-% Schwefelsäure-anhydrid, in einem Mengenanteil von 1 bis 10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil 4-Methylphthalsäure-anhydrid verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmedium rauchende Schwefelsäure, enthaltend 10–20 Gew.-% Schwefelsäure-anhydrid, in einem

Mengenanteil von 1 bis 5 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil 4-Methylphthalsäure-anhydrid verwendet, das Jod in einem Mengenanteil von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von 4-Methylphthalsäure-anhydrid, einsetzt und die Chlorierung bei einer Temperatur von 10 bis 30 °C ausführt.

13. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Chlorierung während genügend langer Zeitdauer ausführt, um etwa 1 Mol Chlor pro Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid umzusetzen und dabei zur Hauptsache monochloriertes Endprodukt herzustellen.

14. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Chlorierung während genügend langer Zeitdauer ausführt, um etwa 3 Mol Chlor pro Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid umzusetzen und dabei zur Hauptsache trichloriertes Endprodukt herzustellen.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Reaktionsgemisch zur Ausfällung in Wasser gießt, die erhaltene Ausfällung in einem ersten inaktiven organischen Medium zur Bildung einer Festkörper enthaltenden Flüssigkeit auf 90–95 °C erhitzt, die Flüssigkeit zu einem Festkörper und einem Filtrat trennt, aus dem Filtrat durch Destillation 3-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid als Rückstand gewinnt, den aus der Festkörper enthaltenden Flüssigkeit abgetrennten Festkörper in einem zweiten inaktiven organischen Medium zur Bildung einer zweiten Lösung auf mindestens 100 °C erhitzt und die erhaltene zweite Lösung abkühlt, um 5-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid in Form von Kristallen zu gewinnen.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als erstes und zweites inaktives organisches Medium Xylol verwendet.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das erhaltene Reaktionsgemisch zur Ausfällung in Wasser gießt und aus der erhaltenen Ausfällung durch Umkristallisation aus einem inaktiven organischen Medium 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure-anhydrid gewinnt.

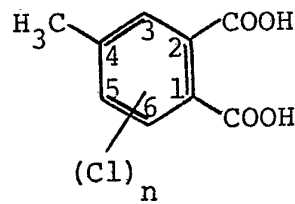
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als inaktives organisches Medium Xylol verwendet.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue chlorierte 4-Methylphthalsäure und deren Anhydride, die nützlich sind als Zwischenprodukte in der Herstellung von Farbstoffen und Pigmenten, und auf ein Verfahren zur Herstellung der Säuren bzw. Anhydride.

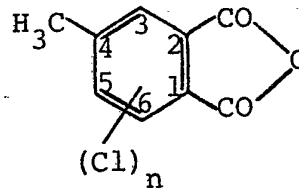
Als chlorierte Derivate von Phthalsäureanhydrid sind 3- und 5-Chlorphthalsäure-, 3,6-Dichlorphthalsäure-, 3,4,5,6-Tetrachlorphthalsäure-anhydrid und dergleichen bekannt.

Ebenfalls bekannt sind 4-Methylphthalsäure und deren Anhydrid. Chlorierte 4-Methylphthalsäure und deren Anhydrid waren jedoch bisher nicht bekannt. Weder Phthalsäure-anhydrid-Derivate mit einer Methylgruppe und 1–3 Chloratomen am Benzolring noch ein Verfahren für deren Herstellung waren bisher bekannt.

Gegensand der Erfindung sind neue chlorierte 4-Methylphthalsäuren oder deren Anhydride der Formel



bzw.



worin n eine ganze Zahl von 1–3 mit der Massgabe bedeutet, dass das Chloratom in 3- oder 5-Stellung steht, wenn n 1 bedeutet, und dass die Chloratome in 3- und 5-Stellung stehen, wenn n 2 bedeutet.

Spezifische derartige Verbindungen sind 3-Chlor-4-, 5-Chlor-4-, 3,5-Dichlor-4-, 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure und deren entsprechende Anhydride.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der genannten chlorierten 4-Methylphthalsäuren oder deren Anhydride, bei welchem man 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure löst und die erhaltene Lösung mit Chlor umsetzt.

Es ist vorteilhaft, die Chlorierung durch Zusatz einer katalytischen Menge Jod zu beschleunigen.

Bevorzugt wird konzentrierte Schwefelsäure einer Konzentration von mindestens 90 Gew.-% verwendet, und bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure enthält diese vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% Schwefelsäure-anhydrid. Konzentrierte Schwefelsäure gelangt vorzugsweise in einem Mengenanteil von 1–10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil 4-Methylphthalsäure-anhydrid zum Einsatz. Der Mengenanteil Jod beträgt vorzugsweise 0,01–10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von 4-Methylphthalsäure-anhydrid. Die Chlorierung erfolgt bevorzugt in einem Temperaturbereich von –20 bis +60 °C. Chlor wird zweckmässig in einem Mengenanteil von 1–3 Mol/Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid umgesetzt.

Nach Abschluss der Chlorierung wird das Reaktionsgemisch zur Ausfällung von chlorierten 4-Methylphthal-

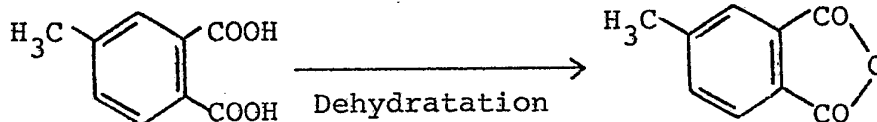
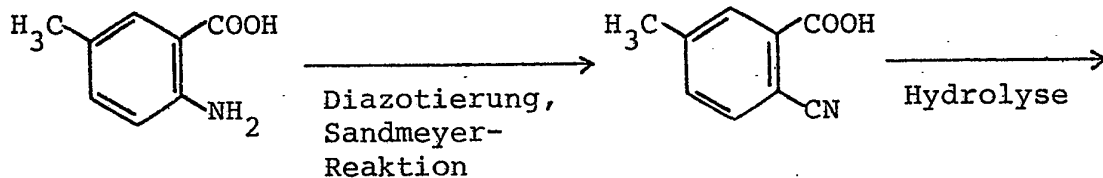
säuren zweckmässig in Wasser gegossen. Das rohe Endprodukt enthält ein Gemisch von Mono-, Di- und Trichlorverbindungen. Der Mengenanteil jeder der chlorierten Verbindungen schwankt in Abhängigkeit vom Mengenanteil umgesetzten Chlorgases. Ein zur Hauptsache Di- oder Trichlorverbindungen enthaltendes Rohprodukt kann aus einem inaktiven organischen Medium umkristallisiert werden, um 3,5-Dichlor-4- oder 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäureanhydrid zu erhalten. Ein zur Hauptsache ein Gemisch von 3- und 5-Monochlorverbindungen enthaltendes Rohprodukt kann in einem inaktiven organischen Lösungsmittel auf 90–95 °C erhitzt werden, um das Gemisch in 3-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid, das im Lösungsmittel gelöst ist, und 5-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid in Form einer Ausfällung zu trennen.

Es wurde gefunden, dass die neuen chlorierten 4-Methylphthalsäure-anhydride nützliche Zwischenprodukte in der Herstellung von Farbstoffen und Pigmenten darstellen.

Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, das die Chlorierung von 4-Methylphthalsäure-anhydrid auf einfache und wirksame Art ermöglicht.

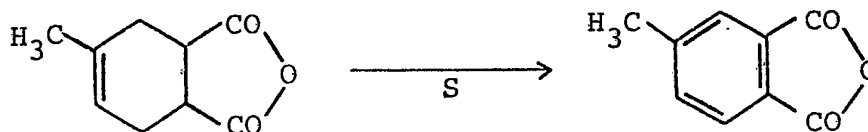
Andere Ziele und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Erläuterung von bevorzugten Ausführungsschemen hervor.

Das als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemässen chlorierten 4-Methylphthalsäuren oder deren Anhydride nach dem beschriebenen Verfahren verwendete 4-Methylphthalsäure-anhydrid kann beispielsweise aus Methylantranilsäure nach dem nachstehenden bekannten Reaktionsschema hergestellt werden:



4-Methylphthalsäure-anhydrid kann auch durch Dehydrogenierung von Tetrahydro-4-methylphthalsäure-anhydrid, erhalten durch Umsetzung von Isopren und Malein-

säure-anhydrid, mit Schwefel nach dem folgenden Reaktionsschema erhalten werden:



Im erfindungsgemässen Verfahren kann anstelle von 4-Methylphthalsäure-anhydrid als Ausgangsmaterial auch 4-Methylphthalsäure verwendet werden. Da 4-Methylphthal-

säure während der Chlorierung dehydratisiert wird und das gebildete Wasser dazu neigt, die Konzentration der konzentrierten oder rauchenden Schwefelsäure herabzusetzen, ist es

in diesem Falle notwendig, zur Kompensation Schwefelsäure höherer Konzentration einzusetzen.

Als Reaktionsmedium für die Chlorierung von 4-Methylphthalsäure oder deren Anhydrid wird im erfindungsgemässen Verfahren konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure eingesetzt. Für die Chlorierung von 4-Methylphthalsäure-anhydrid beträgt die Konzentration der konzentrierten Schwefelsäure vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, da bei geringerer Konzentration praktisch keine Chlorierung erfolgt. Bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure nimmt die Chlorierungsrate mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure-anhydrid zu, wobei jedoch ein Überschuss an Schwefelsäure-anhydrid nicht vorteilhaft ist, da derartig hochkonzentrierte rauchende Schwefelsäure nicht leicht handhabbar ist und das Reaktionsgemisch zur Bildung von Ausfällungen nicht homogen gehalten werden kann. Für eine zweckmässige Reaktion beträgt somit der Gehalt an Schwefelsäure-anhydrid in der rauchenden Schwefelsäure vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% und liegt besonders bevorzugt in einem Bereich von 10–20 Gew.-%.

Der für das Lösen des Ausgangsmaterials verwendete Mengenanteil konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure hat keinen grossen Einfluss auf die Chlorierung. Es ist jedoch vorteilhaft, die Schwefelsäure in einem Mengenanteil von 1–10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil 4-Methylphthalsäure-anhydrid einzusetzen, und insbesondere bei der Verwendung von rauchender Schwefelsäure mit einem Gehalt von 10–20 Gew.-% Schwefelsäure-anhydrid beträgt der Mengenanteil vorzugsweise 1–5 Gewichtsteile, so dass das Ausgangsmaterial leicht gelöst und die Gewinnung der Endprodukte leicht ausgeführt werden kann.

Für wirksame Chlorierung ist es zweckmässig, Jod als Katalysator einzusetzen. Der Mengenanteil Jod beträgt im allgemeinen 0,01–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von 4-Methylphthalsäure-anhydrid. Ohne Jodzusatz verläuft die Chlorierung langsam.

Bei Ausführung der Chlorierung bei erhöhter Temperatur treten unerwünschte Nebenreaktionen auf. Andererseits können die Lösung des Ausgangsmaterials und das Rühren des Reaktionsgemischs bei extrem niedriger Temperatur nicht wirksam erfolgen. Demzufolge wird die Reaktion im allgemeinen in einem Temperaturbereich von –20 bis +60 °C ausgeführt. Da die Reaktionstemperatur im vorstehend genannten Bereich keinen grossen Einfluss auf die Reaktionsrate hat, wird die Chlorierung bevorzugt in der Umgebung von Zimmertemperatur, d. h. in einem Bereich von 10–30 °C, vorgenommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden 4-Methylphthalsäure-anhydrid und Jod vorerst in der beschriebenen Schwefelsäure gelöst und die Lösung unter Rühren im vorstehend genannten Temperaturbereich mit Chlor in Berührung gebracht, um die Chlorierung zu erzielen. Der Berührungskontakt kann entweder durch Einblasen von Chlorgas in die Anhydrid enthaltende Lösung in einem einseitig offenen Reaktionsbehälter oder durch Einleitung von Chlorgas unter einem Druck von bis zu 10 bar in einen die Reaktionslösung enthaltenden geschlossenen Reaktionsbehälter erzeugt werden.

Der Mengenanteil des umgesetzten Chlors kann im Bereich von 1–3 Mol Chlor pro Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid variieren, wobei die Zusammensetzung des chlorierten Endproduktes vom Mengenanteil des umgesetzten Chlors abhängt. Wenn Chlor in relativ geringem Mengenanteil, beispielsweise etwa 1 Mol pro Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid, umgesetzt wird, enthält das chlorierte Endprodukt zur Hauptsache monosubstituierte Verbindungen und einen geringen Mengenanteil disubstituierte Verbindungen und nichtumgesetztes Anhydrid. Mit zunehmendem

Mengenanteil umgesetzten Chlors nimmt die Selektivität für monosubstituierte Produkte proportional ab, steigt jedoch für di- und trisubstituierte Verbindungen an. Das hauptsächlichste dichlorierte Produkt ist die 3,5-Dichlorverbindung.

Mit weiterem Anstieg des Mengenanteils umgesetzten Chlors nimmt die Ausbeute an disubstituierten Verbindungen bis zu einem Maximum zu und beginnt dann abzusinken. Der Gehalt an trisubstituierten Verbindungen im chlorierten Endprodukt steigt mit zunehmendem Mengenanteil umgesetzten Chlors an. Wenn somit der Mengenanteil umgesetzten Chlors etwa 3 Mol pro Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid erreicht, ist das chlorierte Endprodukt überwiegend trisubstituierte Verbindung.

Die vorstehend beschriebene Veränderung der Zusammensetzung des chlorierten Endproduktes durch den Mengenanteil umgesetzten Chlors kann leicht durch gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung bestimmt werden. In der nachfolgenden Tabelle 1 ist die Retentionsdauer jeder der chlorierten 4-Methylphthalsäure-anhydride und verwandter Verbindungen dargestellt, die unter den nachstehenden gaschromatographischen Bedingungen erhalten wurden:

Apparatur:	Shimadzu Gaschromatograph GC-6A der Shimadzu Seisakusho, Japan
Säule:	Durchmesser 3 mm, Länge 3 m
Säulenfüllung:	«Celite» 525, ein Kieselfgur-Produkt der Johns Manville Products Corp., USA, mit 10 Gew.-% Silikonharz OV-101 der Ohio Valley Speciality Chemical Inc., USA
Säulentemperatur:	170 °C
Trägergas:	Helium, Durchsatzrate 40 ml/min

Bei der Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird der Mengenanteil umgesetzten Chlors in Abhängigkeit vom erwünschten Endprodukt reguliert. Beispielsweise wird für die Herstellung von monosubstituierten Verbindungen die Einleitung von Chlor abgebrochen, wenn ungefähr 1 Mol, d. h. 0,8–1,1 Mol, Chlor mit 1 Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid umgesetzt sind, wobei ein chloriertes Rohprodukt erhalten wird, das zur Hauptsache monochlorierte Verbindungen und einen geringen Mengenanteil nichtumgesetztes 4-Methylphthalsäure-anhydrid und dichlorierte Produkte enthält. Der monochlorierte Produktanteil besteht aus 3- und 5-Chlorverbindungen. Ein chloriertes Rohprodukt mit einem hauptsächlichlichen Anteil an trichlorierten Verbindungen ist erhältlich durch Umsetzung von ungefähr 3 Mol, d. h. 2,5–3 Mol, pro Mol 4-Methylphthalsäure-anhydrid. Zur Erzielung eines chlorierten Rohproduktes mit einem hauptsächlichlichen Gehalt von dichlorierten Verbindungen wird so lange Chlor umgesetzt, bis die Konzentration an dichlorierten Verbindungen im Reaktionsgemisch ein Maximum erreicht hat, was durch gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung feststellbar ist. Das hauptsächlichliche dichlorierte Produkt ist eine 3,5-dichlorierte Verbindung, wobei auch 3,6- und 5,6-dichlorierte Isomere in geringem Mengenanteil anfallen.

Nach Abschluss der Chlorierung durch Abbruch der Einleitung von Chlorgas kann das rohe Endprodukt in Form von chlorierten 4-Methylphthalsäure-Säureprodukten in Form eines Festkörpers gewonnen werden durch Eingiesens des Reaktionsgemischs in Wasser.

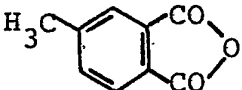
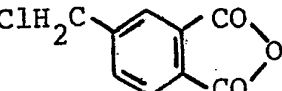
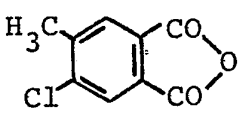
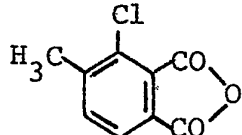
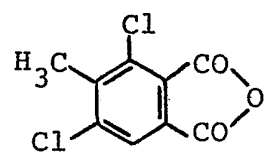
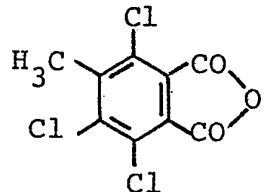
Wie bereits beschrieben, ist das chlorierte Rohprodukt ein Gemisch einer Hauptkomponente mit einem geringen Mengenanteil anderer Komponenten. Das erhaltene Endprodukt kann in gewissen Fällen als solches verwendet werden. Nötigenfalls kann jedoch aus dem chlorierten rohen Endprodukt auf verschiedene Arten eine einzige chlorierte Verbindung abgetrennt werden.

Beispielsweise kann ein rohes chloriertes Endprodukt, das zur Hauptsache Di- oder Trichlorsäureverbindungen enthält, in einem inaktiven organischen Medium erhitzt werden, um die Säure durch Dehydratation in das entsprechende Anhydrid umzusetzen, das dann aus dem gleichen oder einem anderen inaktiven organischen Medium umkristallisiert werden kann, wobei 3,5-Dichlor-4- oder 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure-anhydrid in Form von Kristallen erhalten wird. Zur Abscheidung von 3- und 5-Chlorverbindungen aus einem rohen chlorierten Endprodukt, das zur Hauptsache monochlorierte Verbindungen enthält, kann das Rohprodukt vorerst in einem inaktiven organischen Medium auf 90–95 °C erhitzt werden. Hierbei erfolgt Dehydratation der 3-Chlorverbindung unter Bildung des entsprechenden Anhydrids, gelöst im inaktiven organischen Medium, während das 5-Chlor-Isomer ungelöst bleibt, da es im genannten Temperaturbereich kaum dehydratisiert wird. Das Gemisch kann dann nach der Hitzebehandlung durch Filtration in einen Festkörper und ein Filtrat aufgeteilt werden. Aus dem Filtrat kann 3-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid durch Abdestillieren des organischen Mediums erhalten werden. Durch Behandlung des Festkörperrückstandes in einem inaktiven organischen Medium bei oder oberhalb 100 °C wird die 5-Chlor-4-methylphthalsäure in das entsprechende Anhydrid umgesetzt und gelöst, wonach das Anhydrid durch Kühlung der Lösung in Form von Kristallen gewonnen werden kann.

Für die vorstehend beschriebene Abtrennung geeignete inaktive organische Medien sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol; halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenwasserstoff, Äthylendichlorid, Tri- und Tetrachloräthan; ein aliphatisches Petrolnaphtha, wie Ligroin, Petroläther, Benzin. Die chlorierten 4-Methylphthalsäure-anhydride werden somit in Form von Kristallen erhalten und zeigen die in Tabelle 1 angeführten Schmelzpunkte. Protonen-NMR-Absorptionsspektren dieser Anhydride zeigen aufgrund der Absorption der Methylgruppe am Benzolring eine klare Spitze. Die chemischen Verschiebungen der Absorptionsspitzen der Anhydride sind als  $\tau$ -Werte ebenfalls in Tabelle 1 angeführt.

Diese Anhydride sind in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Xylol, und auch in siedendem Wasser löslich. Durch Abkühlung derartiger heisser wässriger Lösungen unter sauren Bedingungen bei Verwendung von Schwefel- oder Salzsäure sind die entsprechenden chlorierten 4-Methylphthalsäuren in Form von Kristallen erhältlich, beispielsweise 3-Chlor-4-methylphthalsäure mit Schmelzpunkt 181,5–182,5 °C unter Zersetzung; 5-Chlor-4-methylphthalsäure mit Schmelzpunkt 209,5–210,5 °C unter Zersetzung; 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure mit Schmelzpunkt 222–224 °C unter Zersetzung. Diese Säuren sind wasserlöslich und in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln schwach löslich.

Tabelle 1

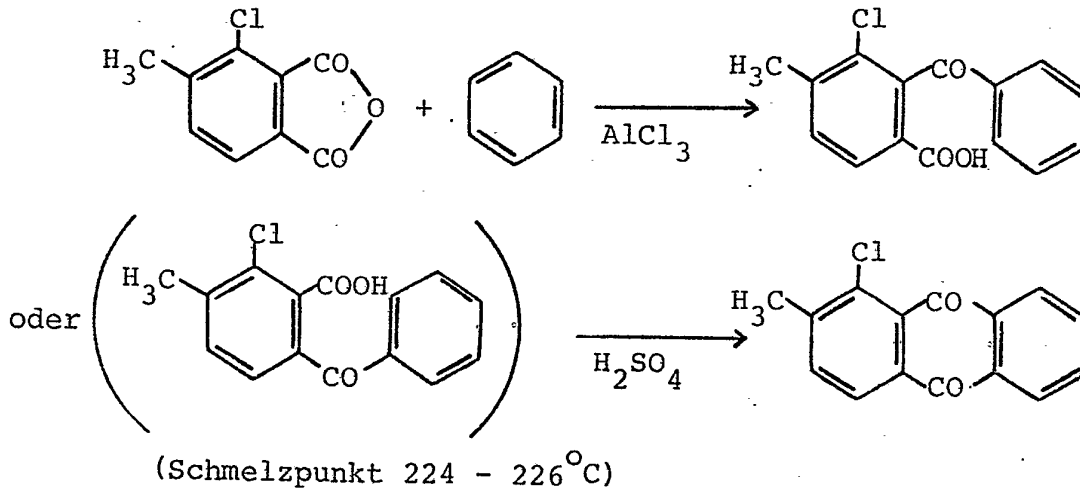
Verbindung	Retentionsdauer* min	Schmelzpunkt °C	$\tau$ -Wert** ppm
	5,5	–	–
(verwandte Verbindung)			
	13,5	–	–
(verwandte Verbindung)			
	9,5	152–154	7,42
	11,5	133–135	7,42
	23	125–127	7,3
	41	219–221	7,3

\* Die Retentionsdauer der chlorierten 4-Methylphthalsäuren ist gleich wie diejenige der entsprechenden Anhydride.

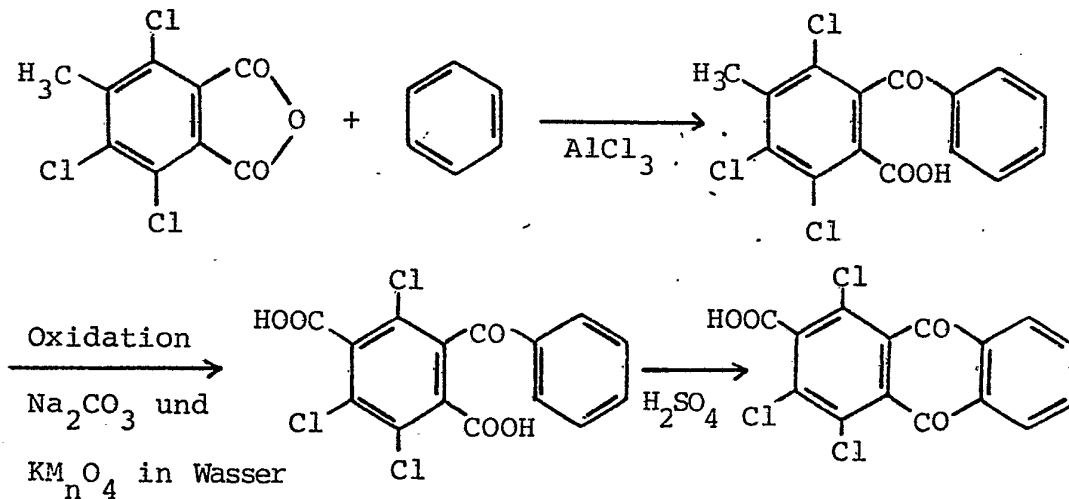
\*\* Die chemische Verschiebung der Methylgruppe im Protonen-NMR-Absorptionsspektrum von Anhydriden in  $\text{CDCl}_3$  (60 MHz-Gerät).

Die erfindungsgemässen chlorierten 4-Methylphthal-säuren und deren Anhydride sind nützliche Zwischen-produkte in der Herstellung von Farbstoffen und Pigmenten. Beispielsweise ergibt 3-Chlor-4-methylphthal-säure-anhydrid

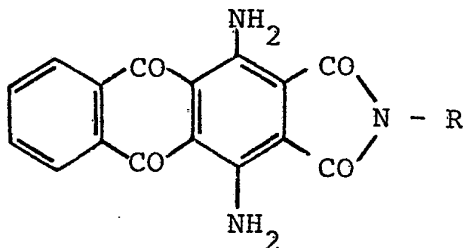
nach dem nachstehenden Reaktionsschema 1-Chlor-2-methylantrachinon, das als wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung des bekannten Küpenfarbstoffs Pyranthron be-kannt ist.



Aus 3,5,6-Trichlor-4-methylphthal-säure-anhydrid ist nach dem nachstehenden Reaktionsschema 1,3,4-Trichlor-anthrachinon-2-carbonsäure erhältlich.



Diese Anthrachinoncarbonsäure ergibt über 1,4-Di-amino-3-chloranthrachinon-2-carbonsäure einen blauen Farbstoff der nachstehenden Formel, der als Dispersions-farbstoff für das Färben von Polyestern nützlich ist.



worin R beispielsweise -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>-, -n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> bedeutet.

In den nachfolgenden Beispielen sind Teil- (T) und pro-zentuale Konzentrationsangaben gewichtsmässig.

#### Beispiel 1

Für die Herstellung von 3- und 5-Chlor-4-methylphthal-säure-anhydrid wurden 10 g 4-Methylphthal-säure-anhydrid,

0,1 g Jod und 50 g rauchende Schwefelsäure mit einem Ge-halt von 5% Schwefelsäure-anhydrid gemischt, und in das Gemisch wurde unter Rühren Chlorgas mit einer Rate von 7 ml/min eingeleitet. Nach Umsetzung von 0,062 Mol Chlor mit dem Anhydrid wurde die Einleitung von Chlor abgebro-chen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in 250 ml Wasser gegossen und zur Erzielung einer Ausfällung gekühlt. Die er-haltene Ausfällung wurde mit wenig Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet, wobei 9,2 g eines chlorierten Roh-produktes erhalten wurden. Gaschromatographische Analy-se unter den vorstehend angeführten Bedingungen ergab, dass das Rohprodukt 33,1% 5-Chlor-4-methylphthal-säure, 42,8% 3-Chlor-Isomer, 6,1% 3,5-Dichlor-Verbindung und 1,6% andere Verbindungen enthält. Aus dem rohen Ge-misch wurden monosubstituierte Verbindungen folgender-massen abgetrennt:

Ein Gemisch von 1 T des Rohproduktes und 10 T Xylol wurde während 7 h unter Rühren auf 90-95 °C erhitzt. Das erhaltene heisse Gemisch wurde dann durch Filtration in ein Filtrat und einen zur Hauptsache aus 5-Chlor-4-methyl-phthal-säure bestehenden Rückstand getrennt. Aus dem Fil-

trat wurde Xylol abdestilliert, und der Destillationsrückstand wurde mehrfach aus Xylol umkristallisiert, wobei praktisch reines 3-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid in Form von farblosen prismatischen oder Säulenkristallen erhalten wurde, das einen Schmelzpunkt von 133–135 °C aufwies. Der Festkörperrückstand wurde mit Xylol auf Rückflusstemperatur bis zur Lösung erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde zur Erzielung einer Ausfällung gekühlt. Die erhaltene Ausfällung wurde mehrfach aus Xylol umkristallisiert, wobei praktisch reines 5-Chlor-4-methylphthalsäure-anhydrid mit einer Reinheit von 99,9% oder darüber in Form von farblosen, hexaedrischen oder dicken plattenförmigen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 152–154 °C erhalten wurde. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe im Protonen-NMR-Absorptionsspektrum jeder der beiden Monochlorverbindungen, ausgedrückt als  $\tau$ -Wert, betrug 7,42 ppm in  $\text{CDCl}_3$ .

#### Beispiel 2

Für die Herstellung von 3,5-Dichlor-4-methylphthalsäure-anhydrid wurde die in Beispiel 1 beschriebene Chlorierung wiederholt und so lange fortgesetzt, bis der Mengenananteil der Komponente mit einer Retentionsdauer von 23 min, ermittelt durch Gaschromatographie unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen, 30% des Reaktionsgemischs betrug, womit die maximale Ausbeute an disubstituierter Verbindung erreicht war. Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein chloriertes Rohprodukt erhalten. 1 T des erhaltenen Rohproduktes wurde mit 5 T eines 1:1-Gemischs Benzol/Toluol-Lösungsmittel vermischt und während 30 min auf Rückflusstemperatur erhitzt. Dann wurde das Gemisch durch Filtration in einen Festkörper und ein Filtrat aufgeteilt. Im Festkörper wurden als grösserer Mengenananteil monosubstituierte Verbindungen und im Filtrat

wurden di- und trisubstituierte Verbindungen gefunden. Das Filtrat wurde getrocknet und der Rückstand aus Xylol umkristalliert, wobei die trisubstituierte Verbindung in Form von Kristallen anfiel. Die Mutterlauge wurde mehrfach abwechselnd getrocknet und umkristallisiert, um die disubstituierte Verbindung zu reinigen. Die schlussendliche Umkristallisation aus Ligroin ergab 3,5-Dichlor-4-methylphthalsäure-anhydrid in Form von Plattenkristallen mit einem Schmelzpunkt von 125–127 °C. Das Protonen-NMR-Absorptionsspektrum zeigte die Absorption der Methylgruppe bei einem  $\tau$ -Wert von 7,3 ppm.

#### Beispiel 3

Für die Herstellung von 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure-anhydrid wurden 20 g 4-Methylphthalsäure-anhydrid, 100 g Schwefelsäure konz. 100% und 0,2 g Jod gemischt, und in das Gemisch wurde während 37 h Chlorgas mit einer Rate von 20 ml/min eingeleitet. Nach Abschluss der Chlorierung war die Trichlorverbindung teilweise ausgefällt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen in 500 g Wasser gegossen, wobei quantitativ ein chloriertes Rohprodukt erhalten wurde. Gaschromatische Analyse des erhaltenen rohen Endproduktes ergab einen Gehalt von 9,4% 5-Chlor-4-methyl-Verbindung, 2,4% 3-Chlor-4-methyl-Verbindung, 16,9% Dichlor-Verbindungen und 69,5% Trichlor-Verbindungen. Das chlorierte Rohprodukt wurde 5mal aus Xylol umkristallisiert, wobei 3,5,6-Trichlor-4-methylphthalsäure-anhydrid in Form von hexaedrischen oder dicken Plattenkristallen mit einem Schmelzpunkt von 219–221 °C erhalten wurde. Das Protonen-NMR-Absorptionsspektrum des trisubstituierten Anhydrids zeigte Absorption von dessen Methylgruppe bei einem  $\tau$ -Wert von 7,3 ppm.