



Patent dodatkowy
do patentu

nr 50907

Zgłoszono:

01.VIII.1964 (P 105 374)

Pierwszeństwo:

03.VIII.1964 Niemiecka
Republika Federalna

Opublikowano:

28.XII.1966

Kl 12 o, 14

MKP C 07 c 69/76

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Sposób wytwarzania estrów arylowych karbocyklicznych kwasów mono- lub polikarboksylowych

1

Przedmiotem patentu nr 50907 jest sposób otrzymywania arylowych estrów karbocyklicznych, aromatycznych i alifatycznych lub alicyklicznych kwasów mono- lub polikarboksylowych przez ogrzewanie estrów metylowych tych kwasów z 1-wartościowymi fenolami i (lub) podstawionymi jedną lub kilku grupami alkilowymi i (lub) aralkilowymi fenolami i (lub) naftolami, w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania do temperatur powyżej 160°C, i usuwanie wydzielającego się alkoholu metylowego w sposób ciągły z mieszaniny reagującej.

Stwierdzono, że można otrzymywać aryłowe estry karbocyklicznych kwasów mono- lub polikarboksylowych, w których grupy karboksylowe nie są umieszczone w położeniu sąsiadującym w ten sposób, że estry otrzymane z tych kwasów i alkoholi alifatycznych o 2—6-ciu atomach węgla ogrzewa się w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania z 1-wartościowymi fenolami i (lub) z fenolami albo naftolami z podstawionymi grupami alkilowymi i (lub) aryloalkilowymi do temperatur powyżej 160°C, a wydzielający się alkohol alifatyczny usuwa się w sposób ciągły z mieszaniny reagującej.

Estry alkoholi alifatycznych, stosowane w sobie według wynalazku jako materiały wyjściowe mogą być pochodnymi karbocyklicznych kwasów mono- lub polikarboksylowych i ich produktów podstawienia w pierścieniu na przykład kwa-

2

su benzoowego, izomerycznych kwasów toluilowych, kwasu tereftalowego, kwasu izoftalowego, kwasów dwufenylo-dwukarboksylowych, kwasów dwufenylometanodwukarboksylowych, kwasów benzofenonodwukarboksylowych, kwasów naftalenodwukarboksylowych itd. Z estrów alkoholi alifatycznych kwasów mono- lub polikarboksylowych wchodzi w rachubę jako materiały wyjściowe szczególnie estry kwasu cykloheksanomono-karboksylowego, lub estry kwasów cykloheksano-dwukarboksylowych.

Z alkoholi alifatycznych, wchodzących w skład estrów alkoholi alifatycznych stosowanych jako materiały wyjściowe do reakcji, według wynalazku należy wymienić w pierwszej linii normalne, pierwszorzędowe, nasycone alkohole alifatyczne o 2—6-atomach węgla.

Jednakże można stosować także estry alkoholi alifatycznych 2-rzędowych lub alkoholi alifatycznych nienasyconych, jeżeli tylko wykazują wystarczającą trwałość termiczną w temperaturze, w której prowadzi się reakcję. Estry 3-rzędowych alkoholi alifatycznych, nie wchodzi, ogólnie biorąc w rachubę, ponieważ już w temperaturze, w której prowadzi się reakcję ulegają one rozkładowi z wydzieleniem olefin. Z reagentów o charakterze fenolowym stosuje się, na przykład fenol, izomery krezoli lub ksilenoli, butylofenole, oktylofenole, benzylofenole, betanaftol itd.

Można przy tym stosować mieszaniny fenoli co powoduje otrzymanie mieszaných estrów arylo-
wych, które są godne uwagi dla niektórych za-
stosowań ze względu na ich niższą temperaturę
topnienia. Reakcję prowadzi się najkorzystniej w
temperaturach od 180—250°C. Temperatura reakcji
może być jednakże wyższa, jeżeli tylko pozwala
na to termiczna trwałość substratów reakcji. Po-
niżej temperatury 160°C reakcja przebiega nie-
zmieennie wolno.

Reakcję prowadzi się przeważnie przy ciśnie-
niu atmosferycznym. Jeżeli używa się niskowrzą-
cych estrów kwasów karboksylowych jako materia-
łu wyjściowego, wtedy trzeba ewentualnie praco-
wać przy zwiększonym ciśnieniu, aby uzyskać tem-
peraturę reakcji w podanym zakresie.

Odwrotnie, przy użyciu bardzo wysokowrzących
substratów reakcji może się okazać korzystnym
w celu łatwiejszego usunięcia wydzielonych alko-
holi alifatycznych zastosowanie próżni. Jeżeli
używa się jako materiału wyjściowego estrów wyż-
szych alkoholi alifatycznych, wtedy trzeba ewen-
tualnie posłużyć się w trakcie procesu wysoko-
sprawną kolumną destylacyjną celem oddziele-
nia wydzielonych alkoholi alifatycznych od fe-
nolu.

Jako katalizatory reakcji przeestryfikowania
stosuje się znane do tego celu substancje kwaśne
lub zasadowe, na przykład kwasy polifosforowe,
kwaśne fosforany metali alkalicznych wodorotleni-
ki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicz-
nych, 3-rzędowe aminy itd. Szczególnie korzyst-
nie zachowują się: ester butylowy kwasu tytano-
wego i sole metali 2-ej grupy układu periodycz-
nego oraz kwasów tłuszczowych, na przykład ste-
arynian wapnia lub sole cynkowe kwasów tłuszc-
zowych przedgonowej frakcji uzyskanej przy de-
stylacji kwasów z tłuszczu kokosowego.

Bardzo skutecznie działają także związki cyny,
szczególnie sole kwasów tłuszczowych, na przykład
stearynian cyny, które rozpuszczają się całkowicie
w mieszaninie reagującej. Przede wszystkim sto-
suje się także jako katalizatory do reakcji prze-
estryfikowania związki antymonu, zwłaszcza trój-
tlenek antymonu, ponieważ daje on szczególnie
jasne produkty reakcji. Reagent fenolów stosuje
się co najmniej w ilości równoważnikowej w odnie-
sieniu do każdej mającej ulec wymianie grupy
alkiloestrowej estrów kwasów karboksylowych,
które według wynalazku zostaną zastosowane.

Często aby przyspieszyć prędkość reakcji sto-
suje się aż do 6-ciu moli fenolu na 1-mol estru
alkilowego. Nadmiar fenolu można po ukończe-
niu reakcji łatwo usunąć drogą destylacji prze-
prowadzonej ewentualnie w próżni. Przy zastoso-
waniu estrów alkoholi alifatycznych kwasów dwu-
i polikarboksylowych można tak poprowadzić re-
akcję, że otrzymuje się mieszane estry alkiloarylo-
we jako główne produkty reakcji, które od utwo-
rzonych estrów dwuarylowych można oddzielić
przez destylację lub krystalizację, a od ewentual-
nie nieprzereagowanych produktów wyjściowych
można oddzielić bez trudności na podstawie róż-
nicy w temperaturze wrzenia lub rozpuszczalności.

Do sporządzenia mieszaných estrów alkiloarylo-
wych stosuje się albo tylko tyle równoważników

reagenta fenolowego, ile grup alkiloestrowych
estrów alkilowych kwasów polikarboksylowych ma
ulec przereagowaniu, albo jeżeli pracuje się
z nadmiarem reagenta fenolowego, przerywa się
reakcję po wydzieleniu uprzednio obliczonej ilość-
ci alkoholu alifatycznego, potrzebnej do utworzenia
mieszanego estru.

Estry aryłowe karbocyklicznych kwasów karbo-
ksylowych mają znaczenie techniczne jako zmie-
czacze i jako półprodukty do syntez organicznych.
Szczególnie estry dwuaryłowe kwasów dwukarbo-
ksylowych są cennymi produktami pośrednimi do
otrzymania produktów polikondensacji.

Przykład I. 450 części wagowych (3 mole)
estru etylowego kwasu benzoowego ogrzewa się
przy stałym mieszaniu w kolbie wyposażonej w
kolumnę frakcjonującą, z 282 częściami wagowymi
(3 mole) fenolu w obecności 2,5 części wagowych
estru butylowego kwasu tytanowego jako katali-
zatora (0,55% w odniesieniu do użytego estru).
W czasie reakcji przeestryfikowania przepuszcza
się powoli przez urządzenie strumień azotu. Tem-
peratura reakcji wynosi 200—230°C. Fenol dodaje
się porcjami tak, aby temperatura cieczy w cza-
sie wrzenia przy użyciu głowicy zwrotnej nie
spadła poniżej 200°C.

Po 25 godzinach zbiera się w odbieralniku 101
ml destylatu o zawartości około 90% alkoholu ety-
lowego. Po oddestylowaniu w temperaturze 78—
—160° i ciśnieniu 11 tor przedgonu zawierającego
fenol i 82,5 części wagowych nieprzereagowanego
estru etylowego kwasu benzoowego, destyluje
w temperaturze 163°C i przy 9 torach 480 części
wagowych estru fenyłowego kwasu benzoowego.
Temperatura topnienia estru wynosi 70,5—71,0°C;
liczba zmydlenia 283 (obliczona 283). Wydajność
wynosi 99% w odniesieniu do przereagowanego
estru etylowego lub 81% w odniesieniu do użyt-
go do reakcji estru.

Przykład II. 328 części wagowych (2 mole)
estru izopropylowego kwasu benzoowego podda-
je się, jak w przykładzie I reakcji przeestryfiko-
wania z 188 częściami wagowymi (2 mole) fenolu
w obecności 3,3 części wagowych stearynianu cyny
stosowanego jako katalizator. Temperatura w kol-
bie wynosi 200—240°C. Po oddestylowaniu 126
części objętościowych izopropanolu, co odpowiada
93% ilości obliczonej, poddaje się pozostałą za-
wartość kolby destylacji w próżni.

Najpierw destyluje w temperaturze 160°C i przy
ciśnieniu 13 tor 15 części wagowych nieprzereago-
wanego estru izopropylowego kwasu benzoowe-
go, następnie w temperaturze 165—168°C i przy
ciśnieniu 12 tor 370 części wagowych estru feny-
lowego kwasu benzoowego. Ester topnieje w tem-
peraturze 70,5—71,0°C. Liczba kwasowa wynosi
0,7, liczba zmydlenia 283,5 (obliczona 283). Wydaj-
ność wynosi 98% w odniesieniu do przereagowa-
nego estru izopropylowego kwasu benzoowego,
stopień wymiany wynosi 93,5%.

Przykład III. 576 części wagowych (3 mole)
estru butylowego kwasu p-toluilowego poddaje się

reakcji przeestryfikowania przy stałym mieszanu w kolbie wyposażonej w kolumnę frakcjonującą, z 282 częściami wagowymi (3 mole) fenolu, w obecności 5,76 części wagowych stearynianu cyny i stearynianu cynku, jako katalizatora, przy czym przez urządzenie przepuszcza się wolno strumień azotu. Temperatura w trakcie reakcji przeestryfikowania wynosi 233—238°C.

Fenol dodaje się porcjami tak, żeby temperatura zawartości kolby nie opadała poniżej 233°C. Wydzielony butanol oddestylowuje się w temperaturach wynoszących maksymalnie 117°C jako frakcję szczytową kolumny. Po oddestylowaniu nieprzereagowanego fenolu i estru butylowego kwasu p-toluilowego (184,5 części wagowych) destyluje w temperaturze 169°C i przy ciśnieniu 8 tor 413,4 części wagowych estru fenyloвого kwasu p-toluilowego. Ester przekrystalizowany z alkoholu topnieje w temperaturze 75°C. Liczba kwasowa 0,3, liczba zmydlenia 268 (obliczona 265). Wydajność estru fenyloвого kwasu p-toluilowego wynosi 96% w odniesieniu do przereagowanego butylowego estru.

Przykład IV. 742 części wagowych (2,68 mola) estru dwubutylowego kwasu tereftalowego ogrzewa się w ciągu 18 godzin do temperatury wrzenia z 250 częściami wagowymi fenolu z dodatkiem 3,7 części wagowych trójtlenku antymonu, podczas gdy wydzielony butanol oddestylowuje się jako frakcję szczytową kolumny w temperaturze maksymalnie 117°C. Przy rozdzielaniu otrzymanych produktów na drodze destylacji przechodzi najpierw w temperaturze 194°C i przy ciśnieniu 1 tor 26 części wagowych fenolu i 206,5 części wagowych nieprzereagowanego estru dwubutylowego kwasu tereftalowego.

Następnie destyluje w temperaturze 194—207°C i przy ciśnieniu 1—1,5 tor 388 części wagowych estru butylofenyloвого kwasu tereftalowego, co odpowiada 67,5 w odniesieniu do przereagowanego estru dwubutylowego. Liczba zmydlenia 374 (obliczona 376). Jako pozostałość podestylacyjna pozostaje 169,5 części wagowych surowego estru dwufenyloвого kwasu tereftalowego, co odpowiada 27,6% w odniesieniu do przereagowanego estru dwubutylowego. Estry dwubutylowy i dwufenylovery kwasu tereftalowego można stosować ponownie na nowej szarzy.

Przykład V. 390 części wagowych (2,12 mola) estru propyloвого kwasu sześciowodoro-p-toluilowego poddaje się reakcji przeestryfikowania z 235 częściami wagowymi (2,5 mola) fenolu w obecności 3,9 części wagowych stearynianu cyny stosowanego jako katalizator — w temperaturze 200—219°C, przy jednoczesnym oddestylowaniu propanolu, w sposób opisany w przykładzie I. Po 40 godzinach zawartość kolby poddaje się destylacji w próżni. Po odpędzeniu przedgonu w temperaturze do 125°C przy ciśnieniu 8 tor, zawierającego 163 części wagowe nieprzereagowanego estru propyloвого, destyluje w temperaturze 150—151,5°C i przy ciśnieniu 8 tor 252,5 części wago-

wych estru fenyloвого kwasu sześciowodoro-p-toluilowego. Liczba estrowa wynosi 1,1, liczba zmydlenia 260 (obliczona 257). Wydajność wynosi 94% w odniesieniu do przereagowanego estru propylowego.

Przykład VI. 234 części wagowych (1 mol) estru butylowego kwasu p-toluilowego poddaje się reakcji przeestryfikowania w ciągu 20 godzin z 270 częściami wagowymi (2,5 mola) m-krezolu z dodatkiem 1,9 części wagowych trójtlenku antymonu jako katalizatora, przy jednoczesnym oddestylowaniu z kolumny wydzielonego alkoholu, przy czym temperatura reakcji wzrasta powoli od początkowej, wynoszącej 210°C do 240°C, a butanolu oddestylowuje się 128 części wagowych, co odpowiada konwersji wynoszącej 86% teorii.

Przy rozdzielaniu mieszaniny reakcyjnej na drodze destylacji otrzymuje się po oddestylowaniu m-krezolu i nieprzereagowanego estru butylowego kwasu p-toluilowego, które zostają zwrócone do nowego wsadu reakcyjnego, 370 części wagowych estru m-krezyloвого kwasu p-toluilowego, destylującego w temperaturze 196—198°C przy 18 torach, o liczbie zmydlenia 250 (obliczona 249) i temperaturze topnienia 62—63°C. Wydajność wynosi 95% teorii, w odniesieniu do przereagowanego estru butylowego kwasu p-toluilowego.

Przykład VII. 417 części wagowych (1,5 mola) estru dwubutylowego kwasu izoftalowego i 324 części wagowych (3 mole) m-krezolu z dodatkiem 2,1 części wagowych trójtlenku antymonu poddaje się jak w poprzednich przykładach reakcji przeestryfikowania w ciągu 22 godzin, przy czym temperatura reakcji wzrasta z 212°C do 250°C. Oddestylowuje przy tym 143 części wagowych butanolu.

Przy poddaniu wsadu reakcyjnego destylacji przechodzi najpierw 106 części wagowych m-krezolu i 85 części wagowych nieprzereagowanego estru dwubutylowego kwasu izoftalowego. Następnie destyluje w temperaturze 255—280°C przy 10 torach 157 części wagowych estru butylo-m-krezyloвого kwasu izoftalowego w postaci bezbarwnego lepkiego oleju, o liczbie zmydlenia 362 (obliczona 360). Pozostający w kolbie surowy ester dwu-m-krezylovery kwasu izoftalowego można użyć do nowego wsadu.

Przykład VIII. 556 części wagowych (2 mole) estru dwubutylowego kwasu tereftalowego i 216 części wagowych (2 mole) m-krezolu z dodatkiem 1,4 części wagowych trójtlenku antymonu poddaje się w sposób opisany w poprzednich przykładach, reakcji przeestryfikowania, przy czym temperatura reakcji wzrasta od 240 do 290°C i w ciągu 18 godzin oddestylowuje 95 części wagowych butanolu.

Przy poddaniu wsadu reakcyjnego destylacji otrzymuje się po odpędzeniu przedgonu zawierającego 271 części wagowych mieszaniny nieprzereagowanego m-krezolu i estru dwubutylowego kwasu tereftalowego przy temperaturze szczytu kolumny destylacyjnej, wynoszącej 240—255°C przy 10 mm, 177 części wagowych estru butylo-m-krezyloвого

kwasu tereftalowego w postaci bezbarwnego lepkiego oleju o liczbie zmydlenia 362,5 (obliczona 360). Pozostający w kolbie surowy ester dwu-m-krezyłowy kwasu tereftalowego stosuje się razem z przedgonem do nowego wsadu.

Przykład IX. 556 części wagowych (2 mole) estru dwubutyłowego kwasu tereftalowego i 244 części wagowych (2 mole) 3,5-dwumetylo-fenolu z dodatkiem 1,4 części wagowych trójtlenku antymonu poddaje się, podobnie jak w poprzednich przykładach reakcji przeestryfikowania, przy czym temperatura reakcji wzrasta w ciągu 18 godzin 240 do 286°C i oddestylowuje się 98 części wagowych butanolu.

Przy destylacji otrzymuje się najpierw 286 części wagowych mieszaniny, złożonej z nieprzereagowanego ksylenolu i estru dwubutyłowego kwasu tereftalowego. Następnie destyluje w temperaturze 260—270°C przy ciśnieniu 10 tor 237 części wagowych estru butylo-3,5-dwumetylo-fenylowego kwasu tereftalowego w postaci lepkiego oleju, o liczbie zmydlenia 326 (obliczono 345). Pozostały w kolbie surowy ester 3,5-dwumetylo-dwufenylowy kwasu tereftalowego używa się z powrotem z przedgonem do nowego wsadu reakcyjnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów aryłowych karbocyklicznych kwasów mono- lub polikarboksylowych, w których grupy karboksylowe nie są względem siebie umieszczone w położeniu sąsiadującym, przez transestryfikację estrów tych kwasów i alkoholu alifatycznego na drodze ogrzewania w obecności katalizatorów reakcji przeestryfikowania z co najmniej równoważnikami ilościowymi jednowartościowych fenoli

i(lub) fenoli albo naftoli podstawionych grupami alkilowymi i(lub) aryloalkilowymi i usuwania wydzielającego się alkoholu alifatycznego według patentu nr 50 907, **znamienny tym**, że estry otrzymane z karbocyklicznych kwasów mono- i polikarboksylowych i alkoholi alifatycznych o 2 do 6 atomach węgla poddaje się przeestryfikowaniu przez ogrzewanie do temperatury powyżej 160°C w obecności katalizatora przeestryfikowania z jednoczesnym usuwaniem w sposób ciągły wydzielającego się z mieszaniny reakcyjnej alkoholu alifatycznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję przeestryfikowania prowadzi się w temperaturze 190—260°C.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako katalizatory reakcji przeestryfikowania stosuje się sole metali drugiej grupy układu okresowego lub cyny i kwasów tłuszczowych, zwłaszcza stearynian cyny, lub związki antymonu, zwłaszcza trójtlenek antymonu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że w celu otrzymywania mieszaných estrów alkiloaryłowych z estrów alkilowych kwasów dwu- lub polikarboksylowych stosuje się na każdą alkilową grupę estrową 1—2 mole składnika fenolowego, a po wydzieleniu z mieszaniny reagującej alkoholu alifatycznego w ilości zbliżonej do ilości wstępnie wyliczonej otrzymany mieszaný ester alkiloaryłowy wyosabia się na drodze destylacji lub krystalizacji.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję przeestryfikowania prowadzi się pod ciśnieniem lub w próżni.

