

Opis wydano drukiem dnia 11 października 1963 r.

C04c 69/46


 BIBLIOTEKA
 Urzędu Patentowego
 Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47441

 Kl. 12 o, 14
 Kl. internat. C 07 c

Chemische Werke Witten G. m. b. H.

Witten (Ruhr), Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania chlorków półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych

Patent trwa od dnia 29 września 1961 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1960 r. (Niemiecka Republika Federalna).

Znane jest wytwarzanie chlorków półestrów kwasów dwukarboksylowych przez reakcję monoestrów kwasów dwukarboksylowych z chlorkiem tionylowym. Sposób ten nadaje się również do wytwarzania aromatycznych chlorków półestrów kwasów dwukarboksylowych. Tak na przykład w J. Org. Chemistry 25 (1960) strona 819 podano sposób wytwarzania chlorków półestrów kwasu tereftalowego działaniem chlorku tionyłu na monoestry kwasu tereftalowego. Półestry otrzymuje się przy tym przez częściowe zmydlenie dwuestrów za pomocą alkaliów i zakwaszenie tak otrzymanych soli monoestrów. Powyższa metoda jest dla technicznego wytwarzania tych związków z wielu powodów niezadawalająca, ponieważ materiałem wyjściowym są wartościowe dwuestry kwasu tereftalowego, a wydajności monoestrów wynoszą tylko 65 a najwyżej 74%, przy czym reakcja z chlorkiem tionyłu przebiega bardzo powoli. Również ko-

nieczność oddzielenia monoestrów przez filtrację i nieodzowne staranne wysuszenie przed procesem przemiany z chlorkiem tionyłu powodują, że sposób jest kłopotliwy i pracochłonny.

Stwierdzono obecnie, że można otrzymać z dobrymi wydajnościami chlorki półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych oraz ich pochodnych podstawionych w pierścieniu, zwłaszcza kwasu izo- i tereftalowego, jeśli odpowiednio estry kwasu tróchlorometylobenzoesowego i pierwszorzędowych alkoholi, korzystnie zawierających do 5 atomów węgla, zwłaszcza estry metylowe, ogrzewa się z kwasem jedno-, dwu- albo tróchlorooctowym, w obecności kwaśnych katalizatorów, zwłaszcza chlorku żelazowego. Utworzony przy wydajności wynoszącej powyżej 90% chlorek półestru można oddzielić łatwo przez destylację od równocześnie utworzonego odpowiedniego chlorku chloroacetylowego.

Potrzebne do reakcji według wynalazku jako

substancje wyjściowe estry kwasu tróchlorometylobenzoowego, są łatwo dostępne z doskonałą wydajnością z *a*, *a'*-sześciochloroksylenów, które zmydlają się częściowo do chlorków tróchlorometylobenzoilowych i przez ogrzewanie z alkoholami przechodzą ilościowo w estry. Estry kwasu tróchlorobenzoowego można otrzymywać w sposób bardzo korzystny z estrów metylowych kwasu meta- albo para-toluilowego przez wyczerpujące chlorowanie z naświetleniem w temperaturach powyżej 150°C poprzez chlorki tróchlorometylobenzoilowe, które przez reakcję z alkoholem dają od razu estry.

Jako estry wchodzi w rachubę zgodnie z wynalazkiem estry alkoholi alifatycznych i aromatycznych, np. estry metylowe, etylowe, propylowe, butylowe i benzylowe. Najodpowiedniejsze są estry metylowe.

Estry kwasu tróchlorometylobenzoowego poddaje się zgodnie z wynalazkiem reakcji z równocząsteczkowymi ilościami kwasu jedno-, dwu- albo tróchlorooctowego przez ogrzewanie do wyższych temperatur, zwłaszcza temperatur w granicach 50—160°C najkorzystniej w granicach od 100—130°C z dodatkiem kwaśnego katalizatora, zwłaszcza chlorku żelazowego, w ilościach od 0,01—1%, korzystnie 0,1%. Z odszczepieniem chlorowodoru tworzy się przy tym chlorek półestru i odpowiedni chlorek chloroacetylowy.

Reakcja przebiega w krótkim czasie, najczęściej w ciągu 1—2 godzin. Zakończenie można rozpoznać po ustaniu wydzielania się chlorowodoru. Przy przemieszaniu reagują najszybciej przy najniższej temperaturze estry metylowe, podczas gdy estry wyższych alkoholi potrzebują wyższych temperatur reakcyjnych, dłuższych okresów trwania reakcji i na ogół nie dają tak dobrych wydajności. Z estrami drugorzędowych alkoholi, np. estrem izopropylowym kwasu tróchlorometylobenzoowego albo drugorzędowym estrem butylowym, reakcja według wynalazku nie zachodzi. Przy ogrzewaniu tych estrów z kwasem chlorooctowym i małą ilością chlorku żelazowego następuje wydzielenie trudnorozpuszalnych wysokomolekularnych produktów reakcji.

Ponieważ wiadomo z literatury, że dwumetylo-tereftalan reaguje z sześciochloro-p-ksylenem w obecności chlorku żelazowego z wytworzeniem dwuchlorku kwasu tereftalowego, należało przypuszczać, że estry kwasu tróchlorometylobenzoowego reagują wewnątrzcząsteczkowo. Było więc nieoczekiwane, że estry niższych pierwszorzędowych alkoholi, zwłaszcza estry metylowe nie wchodzi w reakcję międzycząsteczkową między

grupą tróchlorometylową i grupą estrową, lecz reagują łatwo z chlorowanym kwasem octowym tworząc chlorek półestru i chlorek chloroacetylowy. Ponieważ wydajności chlorków chloroacetylowych przy tej reakcji są prawie ilościowe, więc sposób według wynalazku stanowi doskonałą metodę wytwarzania tych związków, które dotychczas wytwarzane były przy niedużej wydajności przez bezpośrednią reakcję kwasu chlorooctowego z chlorkiem tionylu. Rozdział chlorków chloroacetylowych od chlorków estrów kwasu dwukarboksylowego można dokonywać bez trudności, dzięki dużym różnicom temperatur wrzenia. Chlorki półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych są wartościowymi produktami pośrednimi przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych przez polikondensację.

Przykład I. 1050 części wagowych estru metylowego kwasu p-toluilowego chloruje się w temperaturze 180—200°C, naświetlając za pomocą lampy 500 Wat, aż do osiągnięcia stałej wagi i nieobecności chlorowodoru w gazach odlotowych. Otrzymany chlorek tróchlorometylobenzoilowy (temperatura wrzenia Kp_{13} 156—157,5°C, zawartość chloru ulegającego zmydleniu 55,15%) wkrapla się chłodząc w temperaturze 30—40°C do 2500 części objętościowych metanolu; po ukończonym dodawaniu miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°C i następnie odparowuje metanol. Surowy ester kwasu p-tróchlorometylobenzoowego (1540 części wagowych = 87% w stosunku do wprowadzonego estru metylowego kwasu toluilowego) ogrzewa się z 574 częściami wagowymi świeżo destylowanego bezwodnego kwasu monochlorooctowego i 0,75 częściami wagowymi sublimowanego chlorku żelazowego około 2 godziny w temperaturze 100—120°C, aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Mieszaninę reakcyjną destyluje się następnie z dodatkiem 1 części wagowej dwuetyloamidu kwasu laurynowego jako stabilizatora, przy czym początkowo destyluje 618 części wagowych chlorku chloroacetylowego (90% wydajności teoretycznej) w temperaturze 102—110°C. Następnie destyluje się w próżni przy 13 torach, przy czym otrzymuje się w temperaturze wrzenia 146—148°C 1090 części chlorku estru metylowego kwasu tereftalowego (temperatura topnienia 52—54°C, ulegający zmydleniu chlor 18%) co odpowiada 90,5% wydajności teoretycznej w stosunku do estru kwasu tróchlorometylobenzoowego.

Przykład II. 253,5 części wagowych estru metylowego kwasu n-tróchlorometylobenzoesc-

wego (wytworzonego z estru metylowego kwasu m-toluilowego, analogicznie jak w przykładzie I) oraz 163,5 części wagowych kwasu trójchlorooctowego ogrzewa się z 0,1 częściami wagowymi chlorku żelazowego do 120—130°C, aż do ustania początkowo żywego wydzielania się chlorowodoru po około 1 i 1/2 godzinie. Przez destylację mieszaniny reakcyjnej z dodatkiem 0,2 części wagowych dwuetyloamidu kwasu laurynowego, otrzymuje się wpierv w temperaturze 118—120°C/760 mm 166 części wagowych (91% wydajności teoretycznej) chlorku trójchloroacetylowego, następnie przedestylowuje w próżni 16 to: w temperaturze 151—153°C 177 części wagowych chlorku estru metylowego kwasu izoftalowego (temperatura wrzenia 15°C, liczba zmydlenia 851) co odpowiada 89% wydajności teoretycznej. Jeżeli w podanych wyżej przykładach stosuje się zamiast estru metylowego kwasu trójchlorometylobenzoesowego odpowiednie estry etylowe, propylowe albo butylowe, wówczas otrzymuje się analogicznie chlorki półestrów kwasów tere- lub izoftalowego tych alkoholi. Jednak wydajności są przy tym niższe niż przy zastosowaniu estrów metylowych.

Przykład III. 288 części wagowych estru metylowego kwasu p-chloro-m-trójchlorometylobenzoesowego ogrzewa się do 100—120°C z 129 częściami wagowymi kwasu dwuchlorooctowego z dodatkiem 0,3 części wagowych sublimowanego chlorku żelazowego aż do ustania wydzielania się chlorowodoru. Następnie rozdziela się przez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym 139 części wagowych chlorku dwuchloroacetylowego, co odpowiada 95% wydajności teoretycznej i następnie przez destylację w próżni wyodrębnia się 181 części wagowych, co odpowiada 78% wydajności teoretycznej, chlorku estru metylowego kwasu 4-chloroizoftalowego (temperatura desty-

lacji 178—180°C). Potrzebny jako materiał wyjściowy ester metylowy kwasu p-chloro-m-trójchlorobenzoesowego wytworzono przez chlorowanie estru metylowego kwasu p-chloro-m-toluilowego w temperaturze 180°C naświetlanie i ogrzewanie wrzącego w temperaturze 184—186°C przy 22 mm chlorku kwasu p-chloro-m-toluilowego z metanolem. Do reakcji z kwasem chlorooctowym stosuje się surowy ester metylowy, który pozostaje po odparowaniu nadmiaru metanolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorków półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych oraz produktów ich podstawienia w pierścieniu, zwłaszcza kwasów izo- i tereftalowego, znamienny tym, że estry kwasu trójchlorometylobenzoesowego i pierwszorzędowych alkoholi, korzystnie zawierających do 5 atomów węgla, zwłaszcza estry metylowe, poddaje się reakcji z kwasem jedno- dwu- albo trójchlorooctowym w obecności kwaśnych katalizatorów, zwłaszcza chlorku żelazowego, w temperaturze podwyższonej, zwłaszcza w temperaturach od 50—160°C, korzystnie w temperaturach 100—130°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się estry metylowe kwasu trójchlorometylobenzoesowego wytworzone przez wyczerpujące chlorowanie estrów metylowych kwasu toluilowego podczas naświetlania w temperaturze 140—200°C i reakcję otrzymanych chlorków trójchlorometylobenzoiowych z metanolem.

Chemische Werke Witten G.m.b.H.

Zastępca: dr Andrzej Au-
rzecznik patentowy