



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 117 A1**4(51) **C 07 C 69/60**
C 07 C 67/08**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 269 718 4	(22)	21.11.84	(44)	30.10.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD
(72)	Hermann, Lothar, Dipl.-Chem.; Kriener, Lothar; Mittag, Renate, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern, die als Zwischenprodukte für die Synthese von Sulfo-bernsteinsäuredialkylestern benötigt werden. Diese werden als Netzmittel vorwiegend in fotografischen Materialien eingesetzt. Ziel und Aufgabe fordern ein Verfahren, das Produkte in hoher Ausbeute und höchster Reinheit liefert. Die Entstehung von Nebenprodukten soll minimal sein, und nach der Veresterung soll der Katalysator sich in einfacher Weise ohne Anfall von mit Abprodukten belasteten Abwässern abtrennen lassen. Die Forderungen werden erfüllt, wenn zur Veresterung von Maleinsäure und -anhydrid mit Alkoholen mit 4–10 Kohlenstoffatomen als Katalysator ein makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf Basis Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit Sulfonsäuregruppen verwendet wird.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 117 A1**4(51) **C 07 C 69/60**
C 07 C 67/08**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 269 718 4	(22)	21.11.84	(44)	30.10.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD

(72) Hermann, Lothar, Dipl.-Chem.; Kriener, Lothar; Mittag, Renate, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern, die als Zwischenprodukte für die Synthese von Sulfo-bernsteinsäuredialkylestern benötigt werden. Diese werden als Netzmittel vorwiegend in fotografischen Materialien eingesetzt. Ziel und Aufgabe fordern ein Verfahren, das Produkte in hoher Ausbeute und höchster Reinheit liefert. Die Entstehung von Nebenprodukten soll minimal sein, und nach der Veresterung soll der Katalysator sich in einfacher Weise ohne Anfall von mit Abprodukten belasteten Abwässern abtrennen lassen. Die Forderungen werden erfüllt, wenn zur Veresterung von Maleinsäure und -anhydrid mit Alkoholen mit 4–10 Kohlenstoffatomen als Katalysator ein makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf Basis Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit Sulfonsäuregruppen verwendet wird.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

Zur PS Nr. *229 117*
 ist eine Zeitschrift erschienen.
 (Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Dipl.Chem. Hermann
Chem.-Ing. Kriener
Dipl.Chem. Mittag

Int. Cl.³: C 07 C 69/60

Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern, die als Zwischenprodukte für die Synthese von Sulfobernsteinsäuredialkylestern benötigt werden.

Diese Verbindungen werden als Netzmittel verwendet. Ihr Einsatz erfolgt vorwiegend in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Veresterung der chemisch sehr reaktionsfähigen Maleinsäure oder des Maleinsäureanhydrids mit Alkoholen mittlerer Kettenlänge erfordert besondere Bedingungen.

US - PS 2 448 531 beschreibt die Veresterung unter Zusatz von 4-Toluensulfonsäure als Katalysator. Die Reaktionszeit von Maleinsäure und -anhydrid beträgt in der Praxis etwa 10 Stunden. Anschließend wird die 4-Toluensulfonsäure mit Wasser aus der Reaktionslösung ausgewaschen. Die anschließende Phasentrennung ist sehr zeitaufwendig, da häufig Emulsionsbildung eintritt. Es fällt mit organischen Verbindungen belastetes Abwasser an. Das Reaktionsprodukt muß außerdem vor der Destillation mit Natriumsulfat getrocknet werden. Der entscheidende Nachteil des Verfahrens ist jedoch, daß bei der Veresterung 1 bis 4 % Alkoxybernsteinsäuredialkylester entstehen, die sich nur durch fraktionierte Destillation bei hohen Ausbeuteverlusten abtrennen lassen.

In einer Folgereaktion zur Herstellung von Netzmitteln können diese Maleinsäuredialkylester mit Bisulfit zu Sulfo-bernsteinsäuredialkylestern umgesetzt werden. Geringe Mengen Alkoxy-bernsteinsäuredialkylester werden auch bei diesem Verfahrensschritt mitgeschleppt. Wird ein Sulfo-bernsteinsäuredialkylester bei der Produktion fotografischer Aufzeichnungsmaterialien als Netzmittel verwendet, werden höchste Anforderungen an seine Reinheit gestellt. Ein geringer Gehalt an Alkoxy-bernsteindialkylester führt beim Beschichten zu Benetzungsstörungen.

Die Anwendung von sauren Kationenaustauschern als Veresterungskatalysatoren wurde vielfach beschrieben. *Angew. Chem.* 66, 241-264 (1954), *Chem. Techn.* 11, 24; 11, 32 - 33 (1959) angew. *Chem.* 35, 2109-11 (1962), *Chim. promysl.* 43, 763 (1967). Die Anwendung von Kationenaustauschern zur Säurekatalyse weist folgende Vorteile auf: störende Nebenreaktionen werden weitgehend unterdrückt, der Katalysator ist leicht abtrennbar und wieder einsetzbar, die Reaktionsprodukte fallen in hoher Reinheit an. Als Kationenaustauscher werden Sulfonsäureaustauscher auf Basis eines vernetzten gelförmigen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mittlerer Netzwerkdichte beschrieben. A. F. Nikolaev u. a., *Chim. promysl.* 44, 110 (1968) beobachteten bei der Veresterung von Maleinsäure, daß mit steigender Kettenlänge des eingesetzten Alkohols die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Die Anwendung dieser gelartigen Austauscher beschränkt sich auf solche Reaktionen, bei denen die Reaktionspartner oder gegebenenfalls das Lösungsmittel den Kationenaustauscher ausreichend quellen lassen, *Chem. Technik* 23, 28 - 32 (1971).

Es wurde festgestellt, daß Maleinsäure und -anhydrid sich in Gegenwart von diesen Austauschern mit Alkoholen mittlerer Kettenlänge unter Produktionsbedingungen nur teilweise verestern lassen.

Mit handelsüblichen Sulfonsäureaustauschern auf Basis eines vernetzten, gelförmigen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats geringer Netzwerkdichte, die für die Säurekatalyse in wäßrigen und polaren Lösungen, besonders für Veresterungen, ge-

eignet sind, lassen sich Maleinsäure und -anhydrid mit Alkoholen mittlerer Kettenlänge verestern. Jedoch wird die Nebenproduktbildung nicht verhindert, die entstandenen Rohester enthalten 0,5 - 0,3 % Alkoxy-bernsteinsäuredialkylester.

DD-WP 201 299 beschreibt für die Veresterung von Maleinsäure und -anhydrid speziell mit Allylalkohol als Katalysator ein wasserfreies, kupferhaltiges, stark saures Kationenaustauscherharz. Die Nebenproduktbildung wird jedoch nicht vollständig unterdrückt, das Reaktionsprodukt enthält Monoester sowie andere Oligomere und Polymere. Außerdem ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt zur Aufbereitung des Katalysators notwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches, kostensparendes Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern zu schaffen, das Produkte in hoher Ausbeute und höchster Reinheit liefert und Umweltbelastungen mit Schadstoffen weitgehend ausschließt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen zu schaffen, bei dem die Entstehung von Nebenprodukten minimal ist, und nach der Veresterung die Abtrennung des Katalysators in einfacher Weise ohne Anfall von mit Abprodukten belasteten Abwässern vorgenommen werden kann. Das die Aufgabe lösende erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen durch Umsetzung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit einem Alkohol mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators und eines Schlepptmittels besteht darin, daß man Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, einen Alkohol, enthaltend 4 bis 10 Kohlenstoffatome, und als Katalysator einen makroporösen, stark

sauren Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen auf 60 bis 120°C erwärmt und das bei der Reaktion entstehende Wasser mit überschüssigem Alkohol als Schlepptmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Die eingesetzte Katalysatormenge und die Reaktionstemperatur bestimmen in entscheidendem Maße die Reaktionszeit. Bei geringen Katalysatormengen und niedriger Reaktionstemperatur verlängert sich die Reaktionszeit.

Mit dem erfindungsgemäßen diskontinuierlichen Veresterungsverfahren wird ein optimales, ökonomisches Betriebsergebnis erzielt, wenn zur Veresterung von 3 Masseteilen Maleinsäure oder -anhydrid 1 Masseanteil makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher eingesetzt und die Reaktion im Temperaturbereich von 90 - 110°C durchgeführt wird. Eine Temperaturerhöhung ist nicht empfehlenswert, da der Katalysator bereits bei 120°C Zersetzungserscheinungen zeigt.

Zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 1 mol Maleinsäure oder -anhydrid und 2,5 mol eines entsprechenden Alkohols mit der genannten optimalen Katalysatormenge erwärmt. Das entstehende Reaktionswasser wird dabei mit dem überschüssigen Alkohol azeotrop unter vermindertem Druck ausgekreist. Die Druckverminderung wird unter Beachtung des Siedepunktes des Azeotrops so gewählt, daß die Veresterung im Temperaturbereich von 90 - 110°C abläuft. Nach 2 bis 4 Stunden ist die Veresterung beendet. Die Aufarbeitung ist äußerst einfach. Der Katalysator wird abfiltriert und noch in der Reaktionslösung vorhandener Alkohol destillativ entfernt. Das Reaktionsprodukt weist einen guten Reinheitsgrad auf und kann für viele Zwecke ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Werden jedoch höchste Anforderungen an die Reinheit der Maleinsäuredialkylester gestellt, kann die Reinigung durch eine fraktionierte Destillation im Vakuum erfolgen.

Entscheidend für die katalytische Wirkung des stark sauren Kationenaustauschers bei der erfindungsgemäßen Veresterungsreaktion ist seine makroporöse Struktur, die es auch größeren Molekülen ermöglicht, die katalytisch aktiven Zentren zu erreichen. Bisher wurde seine Anwendung nur für die Säurekatalyse in nicht wäßrigen, unpolaren Medien beschrieben (DD-AP 29 491). Es hat sich gezeigt, daß dieser Kationenaustauscher auch in polaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, in Gegenwart geringer Wassermengen als Veresterungskatalysator ausgezeichnet wirkt.

Die Veresterung mit dem makroporösen, stark sauren Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen verläuft überraschend schnell und schonender als z. B. mit p-Toluensulfonsäure. Die Verfärbung der entstehenden Rohprodukte ist wesentlich geringer, die Rohprodukte sind fast farblos.

Erfindungsgemäß eignen sich für die Veresterung alle n- und iso-Alkohole mit 4 bis 10 C-Atomen. Auch kurzkettige Alkohole lassen sich in Gegenwart dieses Katalysators verestern. Vorzugsweise dient das Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredi-2-ethylhexyl-ester.

Bei der Veresterung wird das Reaktionswasser mit einem Schleppmittel entfernt; dazu eignen sich Benzen, Toluol und Xylen. Vorteilhafterweise wird aber der zur Veresterung im Überschuß verwendete Alkohol als Schleppmittel benutzt.

Der nach der Veresterung abfiltrierte Katalysator kann mehrfach ohne Regenerierung wieder eingesetzt werden. Eine eventuelle Regenerierung läßt sich in bekannter Verfahrensweise vornehmen.

Es werden Ausbeuten von mindestens 97 % d. Th., bezogen auf Maleinsäure bzw. -anhydrid, erzielt.

Der besondere Vorteil neben der einfachen Aufarbeitung zeigt sich in der Reinheit der entstehenden Maleinsäuredialkylester. Die Bildung von Nebenprodukten wird stark eingeschränkt. Der Gehalt von Alkoxy-bernsteinsäuredialkylester liegt unter 0,1 %.

Die erhaltenen Rohprodukte der Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit 2-Ethylhexanol in Gegenwart verschiedener Katalysatoren wurden gaschromatografisch untersucht. Die folgende Tabelle enthält ihre Zusammensetzung.

Katalysator	Verb. I (%)	II (%)	III (%)
4-Toluensulfonsäure	82,9	14,8	2,3
Sulfonsäureaustauscher auf Basis eines vernetzten, gelförmigen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats geringer Netzwerkdichte	96,7	3,0	0,3
erfindungsgemäßer Kationenaustauscher	99,1	0,8	unter 0,1

Verb. I Maleinsäuredi-2-ethylhexylester

Verb. II Fumarsäuredi-2-ethylhexylester

Verb. III (2-Ethylhexyloxy) -maleinsäuredi-2-ethylhexylester

Die Entstehung des Fumarsäuredialkylesters durch Isomerisierung ist stark temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu.

Die Erfindung wird nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert.

Ausführungsbeispiel

B e i s p i e l 1

500 g (3,84 mol) 2-Ethylhexanol und
50 g makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen, trocken, werden im Sulfierkolben vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren
150 g (1,53 mol) Maleinsäureanhydrid und heizt auf eine Innentemperatur von 110°C an. Nach Anlegen von Vakuum wird eine zügige Destillationsgeschwindigkeit eingeregelt und das Reaktionswasser über einen Abscheider ausgekreist.
Nach 3,5 Std. Reaktionszeit ist ein Umsetzungsgrad von 97 %, bezogen auf Maleinsäureanhydrid, erreicht.

B e i s p i e l 2

500 g (3,84 mol) 2-Ethylhexanol und
25 g makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen, trocken, werden im Sulfierkolben vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren
150 g (1,53 mol) Maleinsäureanhydrid und heizt auf eine Innentemperatur von 110°C an. Nach Anlegen von Vakuum wird eine zügige Destillationsgeschwindigkeit eingeregelt und das Reaktionswasser über einen Abscheider ausgekreist.
Nach 6 Std. Reaktionszeit ist ein Umsetzungsgrad von 97 %, bezogen auf Maleinsäureanhydrid, erreicht.

B e i s p i e l 3

285 g (3,85 mol) n-Butanol

50 g makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen, trocken, und

200 g Benzen werden im Sulfierkolben vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren

150 g (1,53 mol) Maleinsäureanhydrid und heizt das Reaktionsgefäß so an, daß bei einer zügigen Destillationsgeschwindigkeit das Reaktionswasser über einen Abscheider ausgekreist wird.

Nach 2 Std. Reaktionszeit ist ein Umsetzungsgrad von 97 %, bezogen auf Maleinsäureanhydrid, erreicht.

B e i s p i e l 4

339 g (3,85 mol) n-Amylalkohol,

50 g makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen, trocken, werden im Sulfierkolben vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren

150 g (1,53 mol) Maleinsäureanhydrid und heizt auf eine Innentemperatur von 110°C an und legt ein schwaches Vakuum so an, daß das Reaktionswasser zügig ausgekreist wird.

Nach 2,5 Std. Reaktionszeit ist ein Umsetzungsgrad von 97 %, bezogen auf Maleinsäureanhydrid, erreicht.

B e i s p i e l 5

554 g (3,85 mol) 3, 5, 5-Trimethylhexanol und
50 g makroporöser, stark saurer Kationenaustauscher auf
Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit
Sulfonsäuregruppen, trocken, werden im Sulfierkolben
vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren
150 g (1,53 mol) Maleinsäureanhydrid und heizt auf eine
Innentemperatur von 110°C an. Nach Anlegen von
Vakuum wird die Destillationstemperatur so einge-
regelt, daß das Reaktionswasser über einen Abscheider
zügig ausgekreist wird.
Nach 4 Std. Reaktionszeit ist ein Umsetzungsgrad
von 97 %, bezogen auf Maleinsäureanhydrid, erreicht.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern, mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen durch Umsetzung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit einem Alkohol mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen in Gegenwart eines Katalysators und eines Schleppmittels
g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß man Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, einen Alkohol, enthaltend 4 bis 10 Kohlenstoffatome, und als Katalysator einen makroporösen, stark sauren Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen auf 60 bis 120°C erwärmt und das bei der Reaktion entstehende Wasser mit überschüssigem Alkohol als Schleppmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.
2. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern nach Punkt 1 g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß man Maleinsäureanhydrid und makroporösen, stark sauren Kationenaustauscher auf Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit Sulfonsäuregruppen im Masseverhältnis 3 : 1 einsetzt.
3. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäuredialkylestern nach Punkt 1 und 2 g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß man die Reaktion bei 90 - 110°C durchführt.