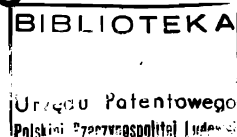


C04c 69/46



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 47442

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: 11 marca 1961 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Proponowano już wytwarzanie chlorków półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i produktów ich podstawienia w pierścieniu, w szczególności kwasów izo- i tereftalowego, przez ogrzewanie odpowiednich estrów kwasu tróchlorobenzoesowego i pierwszorzędowych alkoholi, zawierających zwłaszcza do 5 atomów węgla, szczególnie estrów metylowych kwasów jedno-, dwu- i tróchlorooctowego, w obecności kwasowych katalizatorów, przede wszystkim chlorku żelazowego. Powstający z wydajnością ponad 90% chlorek półestru może być łatwo oddzielony od powstającego równocześnie chlorku chloroacetylenu na drodze destylacji. Niezbędny jako materiał wyjściowy do reakcji wymiany ester metylowy kwasu tróchlorometylobenzoesowego otrzymuje się przez wyczerpujące chlorowanie z naświetlaniem estru metylowego kwasu toluenowego w temperaturze 140–200°C i reakcję otrzymanego

chlorku tróchlorometylobenzoiolu z metanolem.

Stwierdzono, że chlorki półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych i produktów ich podstawienia w pierścieniu, w szczególności kwasów izo- i tereftalowego, można otrzymywać w szczególnie korzystny sposób, o ile estry kwasu tróchlorometylobenzoesowego z pierwszorzędownymi alkoholami, zwłaszcza zawierającymi do 5 atomów węgla, a szczególnie estry metylowe, ogrzewa się z odpowiednimi kwasami metylobenzoesowymi w obecności małych ilości chlorku żelazowego, korzystnie 0,1%, w podwyższonych temperaturach, szczególnie 100–160°C, korzystnie 120–130°C. Powstaje przy tym w prawie ilościowej wydajności mieszanina chlorku półestru kwasu dwukarboksylowego i chlorku kwasu metylobenzoesowego, które mogą być łatwo rozdzielone przez destylację. Chlorek kwasu metylobenzoesowego daje się

łatwo chlorować na świetle, w temperaturach powyżej 100°C, korzystnie w temperaturze 150–170°C do chlorku tróchlorometylobenzoilu, z którego przez reakcję z pierwszorzędowymi alkoholami, przede wszystkim metanolem, otrzymuje się odpowiednie estry kwasu tróchlorometylobenzoesowego, które ponownie służyć mogą do wytwarzania chlorku półestru.

Wymagane jako substancje wyjściowe dla reakcji według wynalazku estry kwasu tróchlorometylobenzoesowego mogą być z doskonałą wydajnością wytwarzane również z  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -sześciochloroksilenów, które częściowo zmydla się do chlorków tróchlorometylobenzoilu i przez ogrzewanie z alkoholami przeprowadza ilościowo w estry. Estry kwasu tróchlorometylobenzoesowego daje się również korzystnie otrzymywać z estrów kwasu m- lub p-toluenosulfonowego przez wyczerpujące chlorowanie na świetle w temperaturach powyżej 150°C, poprzez chlorek tróchlorometylobenzoilu, który przez reakcję z alkoholem natychmiast przekształca się w estry.

W celu przeprowadzenia reakcji według wynalazku równocząsteczkowe ilości estrów kwasu tróchlorometylobenzoesowego i odpowiednich kwasów metylobenzoesowych z dodatkiem chlorku żelazowego stapia się razem i mieszając doprowadza do temperatury reakcji. W temperaturze powyżej 100°C reakcja zachodzi z odszczepieniem chlorowodoru. Jej zakończenie osiąga się najczęściej po upływie godziny, co poznaje się po ustaniu wydzielania się gazu. Przeróbka odbywa się przez frakcjonowaną destylację w próżni, przy czym przedestylowuje najpierw chlorek kwasu metylobenzoesowego, a później chlorek półestru.

W celu otrzymania na przykład chlorku półestru kwasu tereftalowego z estru metylowego kwasu p-tróchlorometylobenzoesowego najkorzystniej jest poddawać reakcji kwas toluenosulfonowy z tym estrem, ponieważ utworzony chlorek kwasu p-toluenosulfonowego, po chlorowaniu do chlorku p-tróchlorometylobenzoesowego, można przez reakcję z metanolem ponownie przeprowadzić w ester kwasu p-tróchlorometylobenzoesowego. W celu otrzymania chlorku półestru kwasu izoftalowego wychodzi się odpowiednio z kwasu m-toluenosulfonowego.

Chlorki półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych są wartościowymi produktami przejściowymi do wytwarzania tworzyw sztucznych przez polikondensację.

Przykład I. 507 części wagowych estru me-

tyłowego kwasu p-tróchlorometylobenzoesowego i 272 części wagowych kwasu p-toluenowego z dodatkiem 0,77 części wagowych = 0,1% chlorku żelazowego ogrzewa się do temperatury 120°C. Kwas toluenosulfonowy topnieje najpierw w estrze kwasu tróchlorometylobenzoesowego, a w temperaturze około 100°C zachodzi energiczne odszczepianie chlorowodoru i masa reakcyjna staje się przejściowo bardzo gęsta przez wydzielenie krystalicznej substancji. Po dalszym ogrzaniu do temperatury 120°C wydzielone kryształy przechodzą do roztworu przy dalszym energicznym odszczepianiu chlorowodoru, a po upływie około 3/4 godziny mieszanina reakcyjna staje się klarowna i jednorodna, a odszczepianie kwasu solnego kończy się. Mieszaninę reakcyjną poddaje się teraz destylacji próżniowej pod ciśnieniem 12 torów. W temperaturze 98–100°C destyluje 296 części wagowych, co odpowiada 95,7% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na chlorek kwasu p-toluenosulfonowego. Po krótkim międzygonie destyluje następnie w temperaturze 145°C 344 części wagowych, co odpowiada 87% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na chlorek estru metylowego kwasu tereftalowego, temperatura topnienia 54°C.

Otrzymane 296 części wagowych chlorku kwasu p-toluenosulfonowego chloruje się z dodatkiem 0,2% wagowych dwuetyloamidu kwasu laurynowego w temperaturze 160°C przy naświetlaniu lampą 200 watową, przez wprowadzanie energicznego strumienia gazowego chloru, aż do przyłączenia 3 atomów chloru. Przy destylacji próżniowej chlorowanego produktu destyluje w temperaturze 140–150°C pod ciśnieniem 10 torów 464 części wagowych co odpowiada 94% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na chlorek p-tróchlorometylobenzoilu. Związek ten poddaje się reakcji z nadmiarem metanolu w temperaturze 40–50°C, uzyskując z ilościową wydajnością ester metylowy kwasu p-tróchlorometylobenzoesowego, który ponownie można poddać reakcji z kwasem p-toluenowym.

Przykład II. 507 części wagowych estru metylowego kwasu m-tróchlorometylobenzoesowego i 272 części wagowych kwasu m-toluenowego z dodatkiem 0,78 części wagowych chlorku żelazowego, poddaje się reakcji jak opisano w przykładzie I. Po destylacji w próżni otrzymuje się 295 części wagowych, co odpowiada 95% wydajności teoretycznej, przeliczając na chlorek kwasu m-toluenowego, destylu-

jących przy ciśnieniu 12 torów w temperaturze 98—99°C. Następnie destyluje 354 części wagowych, co odpowiada 89% wydajności teoretycznej, przeliczając na chlorek estru metylowego kwasu izoftalowego, temperatura wrzenia 144—146°C przy ciśnieniu 12 torów. Chlorowanie chlorku kwasu m-toluenowego do chlorku m-tróchlorometylobenzoilu przebiega analogicznie jak w przykładzie I w praktycznie ilościowej wydajności.

Przykład III. 144 części wagowe estru metylowego kwasu p-chloro-m-tróchlorometylobenzoowego i 85 części wagowych kwasu 4-chloro-3-metylobenzoowego, z dodatkiem 0,25 części wagowych chlorku żelazawego, ogrzewa się przez 3 godziny aż do zakończenia wywiązywania się chlorowodoru do temperatury 120 — 130°C. Przy następującej destylacji w próżni mieszaniny reakcyjnej, po przedgonie z 81 części wagowych chlorku 4-chloro-3-metylobenzoilu, przy ciśnieniu 18 Torr. w temperaturze od 178-180°C przedestylowuje się 85 części wagowych chlorku estru metylowego kwasu 4-chloroizoftalowego, co odpowiada 75% wydajności teoretycznej.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chlorków półestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych

i produktów ich podstawienia w pierścieniu, w szczególności kwasów izo- i tereftalowego, znamienny tym, że estry kwasu tróchlorometylobenzoowego i pierwszorzędowych alkoholi, zawierających zwłaszcza do 5 atomów węgla, w szczególności estry metylowe, ogrzewa się z równocząsteczkowymi ilościami odpowiednich kwasów metylobenzoowych w obecności małych, korzystnie w ilości 0,1% chlorku żelazowego, w podwyższonej temperaturze, zwłaszcza 100—160°C, najkorzystniej 120 —130°C, a powstałą mieszaninę chlorku półestru kwasu dwukarboksylowego i chlorku kwasu metylobenzoowego rozdziela się przez destylację, otrzymany chlorek kwasu metylobenzoowego przez chlorowanie w podwyższonych temperaturach, zwłaszcza powyżej 100°C, korzystnie w temperaturze 150—170°C, podczas naświetlania przeprowadza się w chlorek tróchlorometylobenzoilu i poddaje reakcji z pierwszorzędowym alkoholem, najkorzystniej metanolem, w celu wytworzenia estru kwasu tróchlorometylobenzoowego, który zawraca się ponownie do procesu.

Chemische Werke Witten G.m.b.H.

Zastępca: dr Andrzej Au  
rzecznik patentowy