

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

7277 D. Ke.

Krefeld-Uerdingen, den 27.2.1942

Akt. Z. 7. 71 708 II 4/129

Eingr. 2.3.42

B.A.G. Target

3414 30/4.17

Verfahren zur Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren.

Es ist bekannt, Benzylphenol durch Kondensation von Benzylchlorid mit Phenol in Gegenwart von sauren Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, herzustellen. Ferner wurde auch bereits 4-Oxy-diphenylmethan-2'-carbonsäure durch Verseifen von 4-Oxy-2'-cyandiphenylmethan gewonnen. Der Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren, in denen die Oxy- und Carbonsäuregruppe in verschiedenen Kernen des Diphenylmethanmoleküls vorliegen, in technischem Massstab nach diesem Verfahren steht jedoch die schwere Zugänglichkeit des 4-Oxy-2'-cyandiphenylmethans im Wege.

Es wurde nun gefunden, dass man in technisch einfacher Weise Oxy-diphenylmethancarbonsäuren der vorerwähnten Art erhält, wenn man Chlormethylbenzoesäuren, die leicht in bekannter Weise aus den entsprechenden methylierten Benzoesäuren durch Seitenkettenchlorierung herzustellen sind, mit Phenolen, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels, kondensiert. Dabei bleibt die zur Kondensation mit Phenolen unter Bildung von Phenolestern oder Ketonen befähigte Carboxylgruppe überraschenderweise unverändert.

Unter den Chlormethylbenzoesäuren, die für die Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren nach dem Verfahren dieser Erfindung geeignet sind, seien 2-, 3- und 4-Chlormethylbenzoesäure, 3-Chlor-4-chlormethylbenzoesäure, 3,5-Dichlor-4-chlormethylbenzoesäure und 3-Nitro-4-chlormethylbenzoesäure genannt.

Diese Säuren können z.B. mit Phenol, Kresol, Xylenol, Chlorphenolen, Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Phloroglucin sowie α - und β -Naphthol kondensiert werden.

~~Als saure Kondensationsmittel eignen sich z.B. konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreies Chlorzink, wasserfreies Aluminiumchlorid, wasserfreies Zinntetrachlorid und wasserfreies Borfluorid.~~

Die nach diesem Verfahren erhältlichen Oxy-diphenylmethan-carbonsäuren können als Zwischenprodukte für die Herstellung von Kunstharzen und Farbstoffen Verwendung finden.

Beispiel 1.

341 Gewichtsteile 3-Chlormethylbenzoesäure werden zusammen mit 1050 Gewichtsteilen Resorcin bei 100-110° verrührt. Hierbei tritt aus dem Reaktionsgemisch lebhaft Salzsäure aus. Das Gemisch färbt sich dunkel. Nach 4-5 Stunden ist die Reaktion abgeklungen. Die Schmelze wird noch warm mit 5000 Teilen Wasser verrührt, wobei sich das überschüssige Resorcin zum grössten Teil löst. Der Rest wird durch mehrfaches Verrühren des Rückstandes mit Eiswasser extrahiert. Die gebildete 2,4-Dioxydiphenylmethan-3'-carbonsäure bleibt als dunkelrote, wasserunlösliche Masse zurück. Sie lässt sich durch Verestern mit Äthylalkohol und Rückverseifen in die freie Säure zu einer farblosen 2,4-Dioxydiphenylmethan-3'-carbonsäure reinigen. Der Äthylester der Säure siedet im Hochvakuum bei 250-270°. Die freie Säure schmilzt bei 185°. Die Ausbeute beträgt 390 Gewichtsteile, d.h. 80% d.Th.

Beispiel 2.

341 Gewichtsteile 4-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 900 Gewichtsteilen Phenol auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 4 Gewichtsteile wasserfreies Chlorzink in das Reaktionsgemisch eingetragen. Hierbei setzt unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff die Kondensation ein. Sie wird durch 4stündiges Erhitzen auf über 100° beendet. Die gebildete Oxy-diphenylmethan-carbonsäure wird durch Verrühren des Reaktionsgemisches mit 6000 Gewichtsteilen siedender 5%iger Sodalösung von dem nicht umgesetzten Phenol abgetrennt. Die vom Phenol abgeschiedene Sodalösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Gemisch der isomeren 2- und 4-Oxy-diphenylmethan-4'-carbonsäuren als schwach rötliches Pulver ausfällt. Es kann durch Überführen in den Äthylester nach bekanntem Verfahren und Destillation bei 200-240°/2 mm gereinigt werden. Durch Verseifen dieses Esters erhält man ein Gemisch der 2- und 4-Oxy-diphenylmethan-4'-carbonsäuren in einer Ausbeute von 400 Gewichtsteilen, d.h. 85% d.Th.

Beispiel 3.

341 Gewichtsteile 3-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 1000 Gewichtsteilen 4-Chlorphenol auf 130° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 4 Gewichtsteilen wasserfreiem Chlorzink versetzt. Die Kondensation, die unter lebhafter Salzsäureentwicklung einsetzt, ist nach 4stündigem Erhitzen beendet. In das erkaltete Reaktionsgemisch werden 500 Gewichtsteile Xylol und 6000 Gewichtsteile 5%iger Sodalösung eingetragen. Die Sodalösung wird von der Xylolösung, die das unveränderte Chlorphenol enthält, abgeschieden, dann wird die gebildete 2-Oxy-4-chlor-diphenylmethan-3'-carbonsäure als bräunliches Pulver durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden. Der Äthylester dieser Carbonsäure siedet im Hochvakuum bei 2 mm zwischen 230 und 250°. Die aus dem Ester durch Verseifung erhaltene reine Carbonsäure schmilzt bei 150°. Die Ausbeute beträgt mit 510 Gewichtsteilen 92% d.Th.

Beispiel 4.

170 Gewichtsteile 4-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 485 Gewichtsteilen p-Kresol auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur werden in das Reaktionsgemisch 2 Gewichtsteile wasserfreies Chlorzink eingetragen. Nach beendeter Salzsäureentwicklung wird das Gemisch noch eine halbe Stunde auf 120° gehalten und hierauf heiss in 3000 Gewichtsteilen 5%iger Sodalösung eingerührt. Diese wird von nicht umgesetztem p-Kresol abgetrennt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die 2-Oxy-4-methyl-diphenylmethan-4'-carbonsäure fällt dabei als schwach rötliche ölige Masse aus, die beim Abkühlen auf 0° kristallin erstarrt. Der Äthylester der Säure siedet im Hochvakuum bei 2 mm zwischen 235 und 245°. Die aus dem Ester durch Verseifung erhaltene reine Carbonsäure schmilzt bei 129-130°. Die Ausbeute beträgt mit 225 Gewichtsteilen 88% d.Th.

Beispiel 5.

341 Gewichtsteile 4-Chlormethylbenzoesäure werden im Gemisch mit 1000 Gewichtsteilen m-Kresol auf 110° erhitzt. Nach Zugabe von 4 Gewichtsteilen Chlorzink wird noch 4 Stunden auf 110-120° gehalten, wobei sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Nach Abtrennung des unverbrauchten m-Kresols durch Eintragen des Reaktionsgemisches in 6000 Gewichtsteile 5%iger Sodalösung gewinnt man das Gemisch der isomeren 2-Oxy-4-methyl- und 4-Oxy-2-methyl-diphenylmethan-3'-carbonsäuren durch Ansäuern der Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure. Auf diese Weise erhält man 390 Gewichtsteile, d.h.

80% d.Th. des Isomerengemisches als bräunliches Pulver. Es lässt sich über den Äthylester reinigen, der bei 210-230°/1 mm siedet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxy-diphenylmethancarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man Chlormethylbenzoesäuren mit Phenolen, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels, kondensiert.