



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225 502

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 09 06 82
(21) PV 4271 - 82

(51) Int. Cl. C 07 C 59/68

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 01 12 84

(75)

Autor vynálezu

TRUČHLÍK ŠTEFAN ing. CSc.,
TULEJA JURAJ ing.,
PALDAN MILAN ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby α -fenoxyalkánových kyselín

Vynález sa týka spôsobu výroby α -fenoxyalkánových kyselín reakciou α -chlóralkánovej alebo α -brómalkánovej kyseliny s 2 až 3 atomami uhlíka, fenolu a hydroxidu alkalického kovu v prostredí inertného organického rozpúšťadla.

Z α -fenoxyalkánových kyselín mnohé našli široké uplatnenie ako herbicídne účinné látky v podobe svojich solí a esterov /MCPA, MCPP, 2,4-D, 2,4,5-T atď./ alebo ako východiskové látky k ich príprave /2-metylfenoxyoctová, 2-metylfenoxy-propiónová kyselina/.

Kyselina fenoxyoctová je zasa prekurzorom k výrobe V-penicilínu, kyselina 3-chlórfenoxyoctová a 3-trifluórmetylfenoxyoctová sú východiskové suroviny k výrobe niektorých veľmi účinných preparátov v humánnej a veterinárnej praxi.

Fenoxyalkánové kyseliny sa obyčajne pripravujú reakciou solí alkalických kovov odpovedajúcich fenolovými solami alkalických kovov príslušných α -halogénalkánových kyselín. Obe soli sa obyčajne získajú reakciou fenolu, kyseliny a hydroxidu alkalického kovu rozpusteného vo vode, ktorá sa obyčajne používa ako rozpúšťadlo pre tento typ reakcie.

Neželateľným vedľajším produktom vyššie uvedeného procesu býva α -hydroxyalkánová kyselina, ktorá vzniká hydrolyzou z α -halogénalkánovej kyseliny.

Prítomnosť hydroxyalkánových kyselín v odpadových vodách sťažuje bezprostredné využitie prítomného chloridu alkalického kovu k opätovnej elektrolýze.

Z mnohých patentových spisov zameraných hlavne na zníženie nežiadúcej hydrolyzy α -halogénalkánových kyselín vyplýva, že tento cieľ je možné dosiahnuť hlavne znížením množstva vody v reakčnej zmesi. Tak USA pat. č. 2 480 817 chráni proces prípravy polychlorfenoxyoctovej kyseliny /2,4-D/ reakciou solí alkalického kovu polychlorfenolu so soľou alkalického kovu chloroctovej kyseliny

liny v reakčnej zmesi obsahujúcej vodu a s vodou sa nemiešajúce organické rozpúšťadlo zo skupiny uhľovodíkov a halogenovaných uhľovodíkov.

V príklade, v ktorom sa vychádzalo z 2,4-dichlorfenolu, kyseliny chlóractovej a chlorbenzenu sa doporučovalo vyhriať reakčnú zmes tak, aby po pridaní bezvodého hydroxidu sodného sa dosiahla refluxná teplota. V takomto usporiadaní dosahovali sa lepšie výťažky ako keď sa reakčná zmes zahriala nepriamo na refluxnú teplotu. V príkladoch uvádzané výťažky polychlórphenoxyoctových kyselín nedosahovali 90 %, počítané na chlóractovú kyselinu.

V USA pat. č. 2 651 659 obchádza sa problém hydrolýzy chloroctovej kyseliny tým, že k reakcii v inertnom organickom rozpúšťadle na každý mol chlóractovej kyseliny sa berú 2 móly 2,4-dichlorfenolátu sodného. Udávané výťažky 2,4-dichlórphenoxyoctovej kyseliny sú 93 %. Nevýhodou tohto postupu je príprava bezvodého 2,4-dichlorfenolátu sodného.

V USA pat. č. 2 656 382 prebytok fenolu je používaný spolu s ďalším organickým rozpúšťadlom na riedenie reakčnej zmesi. Pri tomto procese prakticky sa pracuje s bezvodým 2,4-dichlórphenolátom sodným a bezvodým chlóractanom sodným, čo si vyžaduje jeho osobitnú prípravu. Udaný výťažok 2,4-dichlórphenoxyoctovej kyseliny je 93 až 94 %.

V USA pat. č. 4 035 416 sa obchádza nutnosť použitia osobitného organického rozpúšťadla tým, že k príprave fenolátu sodného sa používa nadbytok fenolu a po azeotropickom odvodnení reakčnej zmesi, kontinuálne sa k nej pridáva halogénalkánová kyselina a koncentrovaný roztok hydroxidu alkalického kovu pri teplote 110 až 150 °C. Udávané sú výťažky 96,8 až 99,4 %. Nevýhodou tohoto postupu je obtiažna príprava temer bezvodého roztoku fenolátu sodného vo fenole a veľmi obtiažna manipulácia s koncentrovaným roztokom hydroxidu sodného a taveninou chlóractovej kyseliny, čo je náročné tiež z energetického hľadiska.

V čs. AO č. 184 641 a 184 649 popisuje sa spôsob prípravy fenoxyoctovej kyseliny reakciou fenolu s kyselinou chlóractovou v prítomnosti vodného roztoku hydroxidu sodného alebo draselného, pričom vodný roztok hydroxidu alkalického kovu je pridávaný do reakčnej zmesi pri teplote 5 až 45 °C a po skončení pridávania sa reakčná zmes doreagováva pri teplote 70 až 110 °C. Výťažky počítané na chlóractovú kyselinu ani v jednom prípade neprevýšili 85 %.

V dosiaľ uvedených patentových spisoch neuvádzajú sa príklady prípravy fenoxypropionových kyselín, o ktorých je známe, že obvyklým spôsobom prípravy sú získateľné v nižších výťažkoch počítané na α -chlórpropionovú kyselinu / $\sim 75\%$ /.

V DOS č. 3 024 265 je popísaná príprava optických aryloxyalkánových zlúčenín. Jej podstata spočíva v reakcii ^{fenolu}alkalického kovu zbaveného vody, za vákua a zvýšenej teploty s roztokom sodnej soli α -halogénalkánovej kyseliny - opäť pri zvýšenej teplote /70 až 168 °C/ a prípadne za vákua, aby podiel reakčnej vody v zmesi bol čo najmenší. Týmto spôsobom dosiahnuté výťažky sú síce blízke teoretickým, avšak za cenu, že sa musí pracovať za vákua, pri relatívne vysokých teplotách a reakčná zmes je len veľmi ťažko miešateľná.

Teraz sa zistilo, že vysokú výťažnosť α -fenoxyalkánových kyselín možno dosiahnuť spôsobom výroby α -fenoxyalkánových kyselín reakciou α -chlóralkánových alebo α -brómalkánových kyselín, fenolu a hydroxidu alkalického kovu v prostredí inertného organického rozpúšťadla podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že v prostredí inertného organického rozpúšťadla sa nechá reagovať fenol, α -chlóralkánová alebo α -bromalkánová kyselina s 2 až 3 atomami uhlíka a hydroxid alkalického kovu. Hydroxid alkalického kovu za adiabatických podmienok prednostne zreaguje s α -chloralkánovou alebo α -brómalkánovou kyselinou za vzniku jej soli s alkalickým kovom, ktorá ďalej zahriatím reakčnej zmesi na 60 °C až 120 °C zreaguje na čakanú soľ α -fenoxyalkánovej kyseliny s alkalickým kovom.

Reakčné zložky α -chloralkánovú alebo α -bromalkánovú kyselinu, fenol a hydroxid alkalického kovu/ je výhodné dávkovať v molárnom pomere 1 : 1,3 až 2,5 : 2.

V niektorých prípadoch je výhodné pridať do reakčnej zmesi na každý mól východiskovej α -chlóralkánovej alebo α -brómalkánovej kyseliny 0,01 až 3 moly vody.

Vznik soli α -chlóralkánovej alebo α -brómalkánovej kyseliny s alkalickým kovom sa prejaví vytvorením suspenzie soli reakčnej zmesi a miernym zvýšením teploty /z 20 °C na ~ 50 °C/. K vlastnej reakcii je potrebné zahriať reakčnú zmes na teplotu nad 60 °C, s výhodou na teplotu 95 °C. Reakcia je obvykle skončená v priebehu 1 hodiny. Veľkou prednosťou spôsobu podľa vynálezu je jeho jednoduchosť, nevyžaduje si starostlivé sušenie reakčnej zmesi,

ani súprudné dávkovanie takých surovín ako je 50 %-ný vodný roztok hydroxidu sodného a tavenina α -halogénalkánových kyselín do reakčnej zmesi pri teplotách nad 100 °C.

Pod inertným organickým rozpúšťadlom rozumejú sa také rozpúšťadlá ako benzén, toluén, xylén, chlórbenzén, tetrachlórmetán, etylbenzén atď., ktoré nereagujú so žiadnou z reakčných zložiek a v ktorých je rozpustný fenol a α -halogénalkánová kyselina. Obyčajne sa uprednostňujú rozpúšťadlá s teplotou varu vyššou ako 80 °C.

V procese využívané fenoly sú fenol samotný, monochlór, polychlor- a brómfenoly, alkylfenoly, kde alkylskupina obsahuje až 5 uhlíkových atómov a odpovedajúce alkylhalofenoly a haloalkylfenoly. Špecifické prípady zahŕňujú 2- a 4- chlór- a brómfenoly, 2,4- a 2,6-dichlor- a dibromfenoly, 2,4,5- a 2,4,6-trichlor- a tribromfenoly a 3-trifluormetylfenol, krezoly a xylenoly, chlór a brómkrezoly a xylenoly.

Vhodné halogénalkánové kyseliny sú chlór- a brómalkánové kyseliny ako chlór-octová, bróm-octová a α -chlór- a brompropiónová.

Z hydroxidov alkalických kovov najužívanejší je hydroxid sodný, hoci možno použiť hydroxid draselný alebo lítny.

Fenoxyalkánové kyseliny možno izolovať z reakčnej zmesi obvyklými spôsobmi. Tak napríklad reakciou vzniklú soľ fenoxyalkánovej kyseliny s alkalickým kovom možno rozpustiť vo vode, organickú vrstvu s prebytočným fenolom oddeliť a vodný roztok alkalickéj soli okyseliť na pH = 5 až 7 a rozpúšťadlovou extrakciou zbaviť roztok posledných zvyškov fenolu a po okyselení prebytkom minerálnej kyseliny, uvoľnenú voľnú fenoxyalkánovú kyselinu oddeliť v tuhom alebo kvapalnom stave, čo závisí od teploty topenia voľnej fenoxyalkánovej kyseliny a od teploty reakčnej zmesi počas okyselovania. Na extrakciu fenolu rozpúšťadlom možno použiť také s vodou nemiešajúce sa rozpúšťadlá ako benzén, toluén, hexán, chlórbenzén, octan butylový, s výhodou také rozpúšťadlo, ktoré sa používa k vlastnej príprave.

Minerálna kyselina používaná v stupni okyselovania môže byť akákoľvek minerálna kyselina ako sírová, chlorovodíková, bromovodíková, fosforečná. Najčastejšie používanou je však chlorovodíková.

Nasledujúce príklady ozrejmujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/ a o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/ sa rozpustili v 100 ml toluénu. Za miešania sa pridalo 8 g /0,2 mólu/ hydroxidu sodného. Reakčná zmes sa miešala adiabaticky do vytvorenia hustej suspenzie /~ 45 minút/, potom sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 15 minút. Vzniknutá sodná soľ sa rozpustila v 60 ml vody, oddelila sa vodná fáza soli od toluénovej a po upravení pH na 6 až 6,5 zriedenou kyselinou ^{chlorovodíkovou} zvyšky o-krezolu sa odstránili extrahovaním 3 x 40 ml toluénu. Získalo sa 87,5 g vodného roztoku 21,1 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,13 %/, čo odpovedá výťažku 98,2 %, počítané na kyselinu monochlóroctovú.

P r í k l a d 2

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, o-krezol 16,2 g /0,15 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 87,6 g vodného roztoku 20,7 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,1 %/, čo odpovedá výťažku 96,4 %.

P r í k l a d 3

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 1 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 89,6 g vodného roztoku 20,57 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,1 %/, čo odpovedá výťažku 98,0 %.

P r í k l a d 4

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, o-krezol, 21,6 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 3 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1. 225 502
Získalo sa 90,5 g vodného roztoku 19,95 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej /s obsahom o-krezolu 0,11 %/, čo odpovedá výťažku 96,0 %.

P r í k l a d 5

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 5 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.
Získalo sa 92,2 g vodného roztoku 19,11 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej /s obsahom o-krezolu 0,13 %/, čo odpovedá výťažku 93,7 %.

P r í k l a d 6

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, 4-chlór-2-metylfenol 28,5 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.
Získalo sa 96,0 g vodného roztoku 22,19 %-nej sodnej soli 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom 4-chlór-2-metylfenolu 0,1 %/, čo odpovedá výťažku 95,6 %.

P r í k l a d 7

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, 83,3 g toluénu z predchádzajúcej prípravy /z pokusu č. 6/, s obsahom 16,15 % 4-chlór-2-metylfenolu, 4-chlór-2-metylfenol 15 g, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 3,6 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.
Získalo sa 99,2 g vodného roztoku 21,68 %-nej sodnej soli 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom 4-chlór-2-metylfenolu 0,18 %/, čo odpovedá výťažku 96,6 %.

P r í k l a d 8

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, fenol 18,8 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 200 ml toluénu.

Na rozpustenie sodnej soli fenoxyoctovej kyseliny sa použilo 90 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 126,8 g vodného roztoku 13,32 %-nej sodnej soli fenoxyoctovej kyseliny /s obsahom fenolu 0,09 %/, čo odpovedá výťažku 97,0 %.

P r í k l a d 9

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, 3-chlórfenol 25,8 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 200 ml toluénu.

Na rozpustenie sodnej soli 3-chlórfenoxyoctovej kyseliny sa použilo 150 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 184 g vodného roztoku 11,2 %-nej sodnej soli 3-chlórfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom 3-chlórfenolu 0,06 %/, čo odpovedá výťažku 98,8 %.

P r í k l a d 10

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, m-krezol 21,6 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 200 ml toluénu. Na rozpustenie sodnej soli fenoxyoctovej kyseliny sa použilo 230 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 260 g vodného roztoku 6,81 %-nej sodnej soli 3-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom m-krezolu 0,04 %/, čo odpovedá 94,2 % výťažku.

P r í k l a d 11

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, 4-chlórfenol 25,8 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 150 ml toluénu. Na rozpustenie sodnej soli 4-chlórfenoxyoctovej kyseliny sa použilo 250 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 277 g vodného roztoku 7,39 %-nej sodnej soli 4-chlórfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom 4-chlórfenolu 0,06 %/, čo odpovedá výťažku 98,1 %.

P r í k l a d 12

Do reakcie sa zobrala 72 %-ná kyselina monochlóroctová 13,2 g /0,1 mólu/, o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 94,5 g vodného roztoku 18,62 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,15 %/, čo odpovedá výťažku 93,6 %.

P r í k l a d 13

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/, 2,4-dichlórfenolu 32,6 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/. Na rozpustenie sodnej soli 2,4-D sa použilo 495 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 518,5 g vodného roztoku 4,5 %-nej sodnej soli 2,4-dichlórfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom 2,4-dichlórfenolu 0,02 %/, čo odpovedá výťažku 96,7 %.

P r í k l a d 14

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlóropropiónová 11,2 g /0,1 mólu/, o-krezolu 21,6 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 92,9 g vodného roztoku 21,3 %-nej sodnej soli 2-/2-metylfenoxy/propiónovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,11 %/, čo odpovedá výťažku 97,9 %, počítané na kyselinu 2-chlóropropiónovú.

P r í k l a d 15

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlóropropiónová 11,2 g /0,1 mólu/, 2,4-dichlórfenolu 32,6 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 123,8 g vodného roztoku 19,8 %-nej sodnej soli 2-/2,4-dichlórfenoxy/propiónovej kyseliny /s obsahom 2,4-dichlórfenolu 0,07 %/, čo odpovedá výťažku 95,4 %.

P r í k l a d 16

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlóropropiónová 11,2 g /0,1 mólu/, fenol 18,8 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 85,0 g vodného roztoku 21,18 %-nej sodnej soli 2-fe-

noxypropionovej kyseliny /s obsahom 0,11 % fenolu/, čo odpovedá výťažku 95,7 %.

P r í k l a d 17

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlórpropiónová 11,2 g /0,1 mólu/, 167 g toluénu s obsahom 3-chlórphenolu 6,95 %, 3-chlórphenol 12,8 g a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/.

Na rozpustenie sodnej soli 3-chlórphenoxypropiónovej kyseliny sa použilo 100 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 135 g vodného roztoku 16,03 %-nej sodnej soli 2-/3-chlórphenoxy/propiónovej kyseliny /s obsahom 3-chlórphenolu 0,2 %/, čo odpovedá výťažku 97,2 %.

P r í k l a d 18

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlórpropiónová 11,2 g /0,1 mólu/, 4-chlór-2-metylfenol 28,5 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 1,8 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 98,2 g vodného roztoku 23,02 %-nej sodnej soli 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propiónovej kyseliny /s obsahom 4-chlór-2-metylfenolu 0,19 %/, čo odpovedá výťažku 95,5 %.

P r í k l a d 19

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlórpropiónová 11,2 g /0,1 mólu/, toluén s predchádzajúcej prípravy 90 g, s obsahom 4-chlór-2-metylfenolu 15,15 %, 4-chlór-2-metylfenol 14,8 g, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 3,6 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 102,1 g vodného roztoku 21,88 %-nej sodnej soli 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propiónovej kyseliny /s obsahom 4-chlór-2-metylfenolu 0,16 %/, čo odpovedá výťažku 94,4 %.

P r í k l a d 20

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlórctová 9,5 g /0,1 mólu/, o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/ a hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/. Reakčná zmes sa nechala miešať adiabaticky do vytvorenia hustej suspenzie /~ 45 minút/, potom sa miešala ešte 1 hodinu pri 80°C. Ďalej pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 89,4 g vodného roztoku 20,17 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,12 %/, čo odpovedá výťažku 95,9 %.

P r í k l a d 21

Kyselina monochlóroctová 9,5 g /0,1 mólu/ sa rozpustila v 100 ml toluénu a za miešania sa pridal hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/ a 3,6 ml vody. Reakčná zmes sa nechala miešať adiabaticky do vytvorenia hustej suspenzie /~ 4 hodiny /. Potom sa pridal o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/ a v miešaní sa pokračovalo 45 minút. Nakoniec sa reakčná zmes nechala refluxovať 15 minút. Ďalej pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 91,2 g vodného roztoku 20,11 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny s obsahom o-krezolu 0,1 %, čo odpovedá 97,5 %-nému výťažku.

P r í k l a d 22

Kyselina monochlóroctová 94,5 g /1,0 mól/ a o-krezol 216 g /2 móly/ sa rozpustili v 800 ml toluénu. Za miešania sa pridal hydroxid sodný 80 g /2 móly/. Reakčná zmes sa miešala adiabaticky do vytvorenia hustej suspenzie /~ 45 minút/, potom sa vyhriala k refluxu, pri ktorom zotrvala 15 minút. Vzniknutá sodná soľ fenoxycetovej kyseliny sa rozpustila v 260 ml vody, oddelila sa vodná fáza soli od toluénovej a po upravení pH na 6 až 6,5, pomocou zriedenej kyseliny ^{chlorovodíkovej} /~~sodnej~~, zvyšky o-krezolu sa odstránili extrahovaním 3 x 200 ml toluénu. Získalo sa 624 g vodného roztoku 28,96 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /s obsahom o-krezolu 0,15 %/, z ktorého po okyselení prebytkom kyseliny chlorovodíkovej sa uvoľnila kyselina 2-metylfenoxyoctová. Po odfiltrovaní a vysušení produkt vážil 152,9 g, čo odpovedá 92,0 %-nému výťažku, s teplotou topenia 153 [↗]155 °C.

P r í k l a d 23

Do reakcie sa zobrala kyselina monochlóroctová 94,5 g /0,1 mól/, fenol 188 g /2,0 móly/, hydroxid sodný 80 g /2,0 móly/ a 1000 ml toluénu. Na rozpustenie sodnej soli fenoxycetovej kyseliny sa použilo 200 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 22.

Získalo sa 142,1 g fenoxycetovej kyseliny, čo odpovedá výťaž-

ku 93,4 % s teplotou topenia 98 ⁹²/₇100 °C.

P r í k l a d 24

225 502

Do reakcie sa zobrala 97 %-ná kyselina 2-chlórpropiónová 113 g /1,0 mól/ 4-chlór-2-metylfenol 285 g/2,0 móly/, hydroxid sodný 80 g /2,0 móly/, 18 ml vody a 1000 ml toluénu. Na rozpustenie sodnej soli fenoxypropiónovej kyseliny sa použilo 600 ml vody.

Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 22.

Získalo sa 196,8 g 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propiónovej kyseliny, čo odpovedá výťažku 91,7 %, s teplotou topenia 94 ⁹²/₇95 °C.

P r í k l a d 25

Do reakcie sa zobrala kyselina monobromoctová 13,9 g /0,1 mólu/, o-krezol 21,6 g /0,2 mólu/, hydroxid sodný 8 g /0,2 mólu/. Pracovný postup bol zhodný s postupom v príklade 1.

Získalo sa 92,7 g vodného roztoku 20,1 %-nej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny s obsahom o-krezolu 0,19 %, čo odpovedá výťažku 99,1 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

225 502

Spôsob výroby *d*-fenoxyalkánových kyselín reakciou *d*-chlóralkánových kyselín alebo *d*-brómalkánových kyselín s 2 až 3 atómami uhlíka, fenolu a hydroxidu alkalického kovu v prostredí inertného organického rozpúšťadla, vyznačujúci sa tým, že zmes *d*-chlóralkánovej alebo *d*-brómalkánovej kyseliny, fenolu a hydroxidu alkalického kovu sa najprv za adiabatických podmienok v prítomnosti reakciou vytvorenej alebo pridanej vody v množstve 0,01 až 3 móly na 1 mól *d*-chlóralkánovej alebo *d*-brómalkánovej kyseliny nechá zreagovať a po vytvorení soli *d*-chlóralkánovej alebo *d*-brómalkánovej kyseliny s alkalickým kovom sa reakcia dokončí zahriatím na teplotu 60 až 120 °C.