



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.03.75 (P. 178953)

Pierwszeństwo: 22.03.74 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.76

Opis patentowy opublikowano: 14.10.1978

MKP C07c 101/58

**Int. Cl.²
C07C 101/58**

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Chinoin Gyógyszer és Vegyeszeti Termékek Gyára
RT., Budapeszt (Węgry)

**Sposób wytwarzania kwasu
3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowego,
ewentualnie w postaci estrów alkilowych i soli**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowego, ewentualnie w postaci estrów alkilowych i soli, polegający na redukcji i hydrolizie w jednej operacji estru alkilowego kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego.

Znane są różne sposoby wytwarzania wymienionych związków. Wydajności znanych sposobów są ogólnie biorąc niskie lub nie podaje się żadnych danych odnośnie wydajności.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 014 063 kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy wytwarza się z kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego przez redukcję wodorem in statu nascendi. Wydajność wynosi 80%. Wodór in statu nascendi uzyskuje się w mieszaninie reakcyjnej z cynku i kwasu solnego. Według opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3 073 865 i 3 067 253 chlorowce aminy aromatyczne wytwarza się przez uwodornianie katalityczne. W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 158 646 opisano sposób uwodorniania katalitycznego kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego, przy czym wydajności nie podano. Według brytyjskiego opisu patentowego nr 2 126 210 redukuje się sól amonową kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego. Sposób wytwarzania i wydajność nie zostały podane.

W sposobie według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 703 546 wytwarza się ester metylo-

2

ku 2,5-dwuchlorobenzoiłu, z wydajnością 78,2%. Ester ten nitruje się mieszaniną nitrującą, po czym hydrolizuje się w podanej temperaturze i określonym czasie w mieszaninie kwasu octowego i kwasu siarkowego, następnie oddziela się ester metylo-

5 kwasu 6-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego, a kwas 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowy otrzymuje się z wydajnością 52,8% licząc na wyjściowy techniczny 70% chlorek benzoilu. Według tego opisu można z

10 kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego wytwarzać znany sposóbem kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy o czystości 98%. Wydajność tej reakcji wynosi 35% licząc na wyjściowy chlorek benzoilu. Za pomocą redukcji Bechamp'a można według

15 patentu St. Zjedn. Ameryki nr 3 391 185 z kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego otrzymywać kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowy z wydajnością 60,5%.

Sposób według wynalazku wytwarzania kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoesowego jego estrów alkilowych o 1—6 atomach węgla i soli, polega na tym, że redukuje się ester alkilowy kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoesowego żelazem i kwasem solnym w mieszaninie wody z acetonem w stosunku

20 1:1, otrzymany produkt ewentualnie hydrolizuje się i roztwór po hydrolizie w przypadku wytwarzania soli odparowuje się albo w przypadku wytwarzania wolnego kwasu zakwasza i odsacza produkt.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako surowiec wyjściowy ester metylo-

30 kwasu 5-chloro-

salicylowego, o czystości powyżej 98% i temperaturze topnienia 48–50°C, który nitruje się mieszaniną kwasu octowego z kwasem azotowym. Otrzymuje się w ten sposób z 93,4% wydajnością ester metylowy kwasu 5-chloro-3-nitrosalicylowego, który nie posiada żadnych izomerów. Ester ten w reakcji z tlenochlorkiem fosforu przekształca się w ester metylowy kwasu 2,5-dwuchloro-3-nitrobenzoesowego z 67% wydajnością. Stopień czystości produktu wynosi powyżej 98%. Z produktu tego sposobem według wynalazku wytwarza się kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowy ze średnią wydajnością 70,6%, jego sól sodową ze średnią wydajnością 69,5% i ester metylowy ze średnią wydajnością 63,5%.

Jako estry alkilowe kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego stosuje się korzystnie niższe estry alkilowe o 1–6 atomach węgla, np. ester metylowy, etylowy, propylowy, izobutyłowy, szczególnie jednak estry metylowy i etylowy.

Substancji pośrednich korzystnie nie wydziela się. Potrzebny czas reakcji wynosi na ogół 2–8 godzin. Ester alkilowy kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego zawiesza się w wodzie lub, aby zwiększyć rozpuszczalność, w acetonie. Do mieszaniny dodaje się chlorek sodu w ilości równomolowej. Takie ustawienie stężenia jonów chlorkowych zapobiega możliwości redukcyjnego odchlorowcowania. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się w nadmiarze wodorotlenek sodu i podsiarczyn sodowy. Redukcję prowadzi się w temperaturze 20–30°C. Czas trwania redukcji określa się korzystnie przez zdolność reagowania grupy alkilowej. W przypadku gdy mieszanina alkaliczna stanowi roztwór przesącza się go w celu oczyszczenia. Sole uzyskuje się przez odparowanie, a kwasy przez odsączenie.

Według innej postaci wykonania sposobu według wynalazku ester alkilowy kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego rozpuszcza się w uwodnionym acetonie i do roztworu dodaje środek redukujący w nadmiarze. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się w nadmiarze stężony kwas solny. Podczas dodawania kwasu solnego roztwór utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Czas reakcji wynosi 15–30 minut.

Zastosowana w sposobie według wynalazku mieszanina rozpuszczalników woda: aceton w stosunku 1:1, zmienia stosunki rozpuszczalności. Przez dodanie kwasu solnego mieszanina reakcyjna ogrzewa się, a ester metylowy kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego tworzy w wodnym środowisku zawieszinę, która pokrywa proszek żelaza w formie stopionej i dlatego uniemożliwia jego reakcję. Zawartość acetonu w mieszaninie rozpuszczalników utrzymuje ester w roztworze, a woda utrzymuje w roztworze tworzące się nieorganiczne sole. Temperatura wrzenia tej mieszaniny wynosi 60–70°C i jest obniżona przez dodatek kwasu solnego, ale jest wystarczająca do redukcji. Unika się w ten sposób wyższych temperatur w czasie reakcji (100°C), w których mieszanina reakcyjna ma skłonności do żywicowania, a wytworzony produkt w tych warunkach redukcji jest silnie zabarwiony.

W przypadku, gdy wytwarza się ester do miesza-

niny reakcyjnej dodaje się wodorotlenek metalu alkalicznego do uzyskania odczynu zasadowego i następnie na gorąco sączy w celu usunięcia wodorotlenku żelaza. Ester powstaje po zakwaszeniu przesączu.

Przy wytwarzaniu kwasu i jego soli mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu kilku godzin i następnie na gorąco oddziela się wodorotlenek żelaza za pomocą sączenia. Przy odparowaniu roztworu powstają sole, gdy roztwór zakwasi się — powstają kwasy. Przesączenie zapewnia czystość produktu.

Kwas 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowy i jego sole i estry mogą po spreparowaniu w odpowiednie postaci być stosowane jako substancje czynne w preparatach chwastobójczych stosowanych w gospodarstwach rolnych.

Przykład I. 12,5 g (0,05 mola) estru metylowego kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego zawiesza się w 160 ml mieszaniny acetonu i wody w stosunku 1:1. Do zawiesiny dodaje się 6,5 g (0,116 g-atomu) proszku żelaza i następnie mieszając 64,5 ml stężonego kwasu solnego. Podczas dodawania kwasu solnego roztwór utrzymuje się w stanie wrzenia (60–70°C). Następnie roztwór chłodzi się do temperatury 45–50°C. Jego wartość pH ustawia się na 8–9 za pomocą 24,5 ml 30%-owego roztworu wodorotlenku sodu. Roztwór mieszając utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 3 godzin, następnie odsącza na gorąco i po schłodzeniu do temperatury 20–30°C ustawia jego wartość pH na 3 za pomocą 8 ml stężonego kwasu solnego. Produkt odsącza się, myje i suszy. Otrzymuje się 7,1 g kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowego w postaci osadu płaskowej barwy. Wydajność: 68,8%. Temperatura topnienia: 198–200°C. Identyczność produktu stwierdzono analizą elementarną i spektroskopią w promieniach podczerwonych.

Przykład II. 13,4 g (0,05 mola) estru etylowego kwasu dwuchlorobenzoowego zawiesza się w 160 ml mieszaniny acetonu i wody w stosunku 1:1 i dodaje do zawiesiny 6,5 g (0,116 g-atomu) proszku żelaza i następnie mieszając 64,5 ml stężonego kwasu solnego. Podczas dodawania kwasu mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia. Po ochłodzeniu do temperatury 45–50°C wartość pH mieszaniny ustawia się na 8–9 za pomocą 24,5 ml 30% roztworu sodowego i następnie na gorąco przesącza się. Roztwór ochłodzony do temperatury 20–30°C zakwasza się stężonym kwasem solnym do wartości pH=3. Powstający osad płaskowej barwy odsącza się, myje wodą i suszy. Otrzymuje się 7,6 g (wydajność 73,6%) kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowego, który ma temperaturę topnienia 198–199°C (temperatura topnienia podana w literaturze: 200–201°C). Stopień czystości > 99,5% oznaczony spektroskopowo w UV (maksimum absorpcji w 96% etanolu w 320±1 nm).

Analiza. wyliczono:

C 40,72; H 2,42; N 6,80; Cl 34,5%
znaleziono:

C 41,16; H 2,38; N 6,74; Cl 34,33%

Przykład III. 12,5 g (0,05 mola) estru metylowego kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego zawiesza się w 160 ml mieszaniny acetonu i wody

w stosunku 1:1. Do zawiesiny dodaje się 6,5 g (0,116 g-atomu) proszku żelaza i następnie mieszając dodaje się 64,5 ml stężonego kwasu solnego. Podczas dodawania kwasu roztwór utrzymuje się w stanie wrzenia (w temperaturze 60–70°C). Następnie roztwór chłodzi się do temperatury 20°C i ustawia jego wartość pH na 8–9 za pomocą 24,5 ml 30% roztworu wodorotlenku sodu i odsącza się wodorotlenek żelaza. Roztwór neutralizuje się stężonym kwasem solnym i odparowuje pod ciśnieniem 10 torów. Pozostałość rozpuszcza się w 200 ml gorącego metanolu, roztwór klaruje się i wytrąca produkt za pomocą 250 ml wody. Osad piaskowej barwy odsącza się, myje wodą i suszy. Otrzymuje się 7,0 g (63,5%) estru metylowego kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowego, o temperaturze topnienia 58–60°C. (Temperatura topnienia według literatury: 59°C).

Przykład IV. Wytwarzanie soli.

12,5 g (0,05 mola) estru metylowego kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego zawiesza się w 160 ml przygotowanej mieszaniny acetonu i wody w stosunku 1:1. Do zawiesiny dodaje się 6,5 g (0,116 g-atomu) sproszkowanego żelaza i następnie mieszając 64,5 ml stężonego kwasu solnego. W cza-

sie dodawania kwasu solnego utrzymuje się temperaturę 60–70°C. Następnie ustawia się wartość pH mieszaniny na 8–9 za pomocą 24,5 ml 30% roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór mieszając utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 3 godzin, następnie sączy na gorąco, zagęszcza pod ciśnieniem 80 torów, a pozostałość suszy. Otrzymuje się 15,8 g co stanowi 69,5% wydajności, soli sodowej kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu 3-amino-2,5-dwuchlorobenzoowego, jego estrów alkilowych o 1–6 atomach węgla i soli, **znamienny tym**, że redukuje się ester alkilowy kwasu 3-nitro-2,5-dwuchlorobenzoowego żelazem i kwasem solnym w mieszaninie wody z acetonem w stosunku 1:1, otrzymany produkt ewentualnie hydrolizuje się i roztwór po hydrolizie w przypadku wytwarzania soli odparowuje się albo w przypadku wytwarzania wolnego kwasu zakwasza i odsącza produkt.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę przeprowadza się wodorotlenkiem metalu alkalicznego.