



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45490

Kl. 12 o, 11

Gotfryd Kupryszewski
Sopot, Polska

Wiesław Wojnowski
Gdynia, Polska

Sposób wytwarzania estrów fenylowych i tiofenylowych kwasów chlorowcooctowych

Patent trwa od dnia 27 lutego 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fenylowych i tiofenylowych estrów kwasów chlorooctowego, bromooctowego, dwuchlorooctowego i tróchlorooctowego. Kilka znanych dotychczas estrów tego typu wykazuje silne działanie owadobójcze. Na przykład chlorooctan pięciochlorofenolu użyty w ilości 2 g na metr kwadratowy powierzchni zabija w ciągu 20—60 minut muchy odporne na DDT, Chlordan i inne dotychczas stosowane środki owadobójcze. Dawka śmiertelna omawianego związku wynosi około 3γ na jedną muchę. Podobne właściwości posiada także chlorooctan tróchlorofenolu. Niektóre estry fenyłowe kwasów chlorooctowych są także regulatorami wzrostu roślin. Właściwości te wykazuje na przykład tróchlorooctan pięciochlorofenolu.

Dotychczas estry fenyłowe kwasów chloro-

octowych otrzymywano działaniem chlorków kwasowych na fenole lub inne sole, przy czym w przypadku stosowania fenoli uzyskiwano niskie wydajności. Stosowane dotychczas metody są wielostopniowe, bowiem wymagają one uprzedniego otrzymania oraz wydzielenia chlorków kwasowych chlorowcokwasów oraz odpowiednich fenolanów. Synteza chlorków kwasowych chlorowcokwasów jest szczególnie kłopotliwa, choćby ze względu na silną toksyczność tych związków.

Sposób według wynalazku jest procesem jednostopniowym nie wymagającym otrzymywania chlorków kwasowych oraz fenolanów, bowiem substratami są tutaj chlorowcokwasy i fenole.

Według wynalazku estry fenyłowe i tiofenyłowe kwasów chlorowcooctowych wytwarza

się przez działanie trzeciorzędową aminą, na przykład pirydyną, na roztwór lub zawiesinę odpowiedniego chlorowcokwasu, fenolu oraz chlorku kwasowego, na przykład tlenochlorku fosforu, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, na przykład benzenie. W środowisku reakcji w pierwszej fazie powstaje mieszany bezwodnik odpowiedniego chlorowcokwasu i tlenochlorku fosforu; bezwodnik ten acyluje następnie fenol lub tiofenol.

Sposób według wynalazku posiada wiele zalet przy zastosowaniu w skali przemysłowej, bowiem substraty używane są tylko w ilościach stechiometrycznych, rozpuszczalnik oraz trzeciorzędowa amina regenerują się prawie całkowicie, a reakcję prowadzi się w temperaturze normalnej, w bardzo prostym urządzeniu.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie, z wydajnościami powyżej 90%, następujących estrów fenylowych i tiofenylowych kwasów chlorowcootowych: chlorooctan tróchlorofenolu, chlorooctan pięciochlorofenolu, chlorooctan pięciochlorotiofenolu, chlorooctan trórbromofenolu, chlorooctan 4,6-dwunitro-o-krezolu, bromooctan tróchlorofenolu, bromooctan pięciochlorofenolu, bromooctan pięciochlorotiofenolu, dwuchlorooctan pięciochlorofenolu, dwuchlorooctan pięciochlorotiofenolu, dwuchlorooctan trórbromofenolu, tróchlorooctan tróchlorofenolu, tróchlorooctan pięciochlorofenolu, trój-

chlorooctan pięciochlorotiofenolu i tróchlorooctan trórbromofenolu. Większość z pośród otrzymanych estrów nie była dotychczas opisana w literaturze chemicznej.

Przykład. 1 mol kwasu chlorowcootowego, 1 mol odpowiedniego fenolu lub tiofenolu oraz 1 mol tlenochlorku fosforu rozpuszcza się lub zawiesza w 2,5 litra benzenu. Do mieszaniny wkrapla się następnie dwa mole pirydyny. Po godzinie odsącza się lub dekantuje wytrącony chlorowodorek pirydyny, a następnie odparowuje benzen. Uzyskane w ten sposób estry, w większości przypadków, charakteryzują się wysokim stopniem czystości i bez dalszego oczyszczania mogą być stosowane na przykład jako środki ochrony roślin. W razie potrzeby surowy produkt oczyszcza się przez krystalizację.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów fenylowych i tiofenylowych kwasów chlorowcootowych, znamienny tym, że na roztwór lub zawiesinę chlorowcokwasu, odpowiedniego fenolu lub tiofenolu oraz chlorku kwasowego w obojętnym rozpuszczalniku organicznym działa się trzeciorzędową aminą.

Gotfryd Kupryszewski

Wiesław Wojnowski

