

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

270 803

(21) PV 4091 - 87.6
(22) Prihlásené 04 06 87
(40) Zverejnené 13 12 89
(45) Vydané 04 07 91

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 181/44

227/16

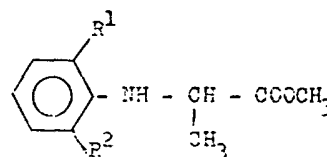
(75) Autor vynálezu

MIKULÁŠEK SLAVOJ doc.ing.CSc.,
GVOZDIAKOVÁ Anna doc.RNDr CSc.,
SUTORIS VIKTOR prof.RNDr CSc.,
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr.CSc., BRATISLAVA

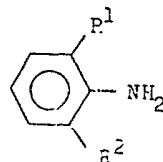
(54)

Spôsob prípravy metylesteru kyseliny
2-(2,6-dialkylanilino)propionovej

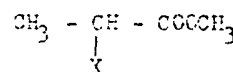
(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy metylesteru kyseliny 2-(2,6-dialkylanilino)₂ propionovej obecného vzorca I, kde R¹ a R² sú rovnaké alebo **rôzne a znamenajú metylovú a etylovú skupinu**, reakciou 2,6-dialkylanilínu obecného vzorca II, kde R¹ a R² sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú metylovú a etylovú skupinu s metylesterom kyseliny 2-X-propionovej obecného vzorca III, kde X znamená brom alebo chlór v prostredí trietylaminu, tripropylaminu alebo tributylaminu, pri teplote 150^o C až 180^o C, po dobu dvoch až ôsmich hodín.



I,

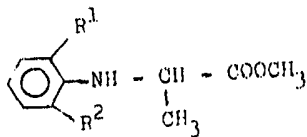


II,



III,

Vynález sa týka spôsobu prípravy metylesteru kyseliny 2-(2,6-dialkylanilino)propio-
novej obecného vzorca I

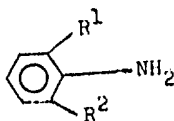


(I)

kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú metylovú a etylovú skupinu. Zlúčenina uvedeného vzorca I, pre svoje pesticídne vlastnosti, má široké uplatnenie v praxi, používa sa ako medziprodukt pre syntézu pesticídnych látok. V literatúre popísané syntézy sa uskutočňujú za použitia kvartérnych solí, jodidu sodného alebo draselného a uhličitanu sodného alebo draselného, pričom reakčná doba je 10 až 14 hodín (Stetter J. a kol. (Bayer), Ger. Offen 2,919,196; Grieder A. (Ciba-Geigy A.G.), U.S. 4,260 782; Grieder A. (Ciba-Geigy A.G.), U.S. 4,266 071 Lunkenheimer W. a kol. (Bayer), Ger. Offen 2,809,217; Grieder A. (Ciba-Geigy A.G.), U.S. 267 356).

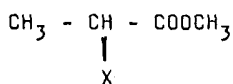
Medzi nevýhody známych spôsobov patrí pomerne dlhá reakčná doba, počet reakčných zložiek potrebných k syntéze a náročné technologické zariadenie.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob prípravy zlúčeniny obecného vzorca I reakciou 2,6-dialkylanilínu obecného vzorca II



(II)

kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú CH_3 , C_2H_5 s metylesterom kyseliny 2-X-propionovej obecného vzorca III



(III)

kde X znamená Br, Cl, podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že sa reakcia uskutočňuje v prostredí trietylaminu, tripropylaminu alebo tributylaminu pri 150°C až 180°C za dobu 2 až 8 hodín.

Zlúčenina obecného vzorca I je využiteľná na prípravu vysokoúčinných pesticídnych prípravkov samostatne, alebo v zmesi s inými zlúčeninami, alebo ako medziprodukt pre ďalšiu syntézu.

Následujúce príklady bližšie vysvetľujú, ale nijako neobmedzujú prípravu zlúčenín podľa vynálezu.

Príklad 1

Metylester kyseliny 2-(2,6-dimetylanilino)propiónovej

Zmes 0,066 mol (8,3 cm³) 2,6-dimetylanilínu a 0,065 mol (7,8 cm³) metylesteru kyseliny 2-brómpropiónovej sa zahreje na 140° C (teplota olejového kúpeľa) a za intenzívneho miešania sa prikvapká 0,17 mol (15 cm³) trietylamínu. Potom sa reakčná zmes zohrieva pri 150° C ešte dve hodiny. K ochladenej zmesi na laboratórnu teplotu sa prileje 30 cm³ benzénu. Filtrát sa čistí stĺpcovou chromatografiou (silikagel). Prebytočný benzén sa oddestiluje na rotačnej vákuovej odparke a reakčný produkt sa predestiluje za zníženého tlaku pri 96-99/0,533 kPa. Výťažok 13,6 g (99,4 %).

Analýza pre C₁₂H₁₇NO₂ : Vyp. % C : 69,53 zist. % C : 69,77
 % H : 8,26 % H : 8,27
 % N : 6,75 % N : 6,94

Príklad 2

Metylester kyseliny 2-(2,6-dimetylanilino)propiónovej

Zmes 0,066 mol (8,3 cm³) 2,6-dimetylanilínu a 0,065 mol (7,2 cm³) metylesteru kyseliny 2-chlórpropiónovej sa zahreje na 160° C (teplota olejového kúpeľa) a za intenzívneho miešania sa prikvapká 0,086 mol (12,1 cm³) trietylamínu. Reakčná zmes sa potom zohrieva pri 170-180° C ešte 4 hodiny. K ochladenej reakčnej zmesi na laboratórnu teplotu sa prileje 30 cm³ benzénu. Trietylamóniumchlorid sa odsaje a premyje 10 cm³ benzénu. Filtrát sa očistí stĺpcovou chromatografiou (silikagel). Benzén sa oddestiluje na rotačnej vákuovej odparke a zvyšok sa vákuovo oddestiluje pri 97-99/0,533 kPa. Výťažok 13,3 g (97,7 %).

Analýza pre C₁₂H₁₇NO₂ : Vyp. % C : 69,53 zist. % C : 69,20
 % H : 8,26 % H : 8,50
 % N : 6,75 % N : 6,61

Príklad 3

Metylester kyseliny 2-(2,6-dietylanilino)propiónovej

Zmes 0,053 mol (8,4 cm³) 2,6-dietylanilínu a 0,053 mol (6,3 cm³) metylesteru kyseliny 2-brómpropiónovej sa zahreje na 100° C (teplota olejového kúpeľa) a za intenzívneho miešania sa prikvapká 0,07 mol (10 cm³) trietylamínu. Reakčná zmes sa potom zohrieva pri 150° C ešte dve hodiny. K ochladenej reakčnej zmesi na laboratórnu teplotu sa prileje 30 cm³ benzénu. Trietylamóniumbromid sa odsaje a premyje 10 cm³ benzénu. Filtrát sa čistí stĺpcovou chromatografiou (silikagel). Benzén sa oddestiluje na rotačnej vákuovej odparke a zvyšok sa vákuovo predestiluje pri 74-78° C/0,399 kPa. Výťažok 12,4 g (98,3 %).

Analýza pre C₁₄H₂₁NO₂ : vyp. % C : 71,45 zist. % C : 71,25
 % H : 8,99 % H : 9,20
 % N : 5,95 % N : 6,01

Príklad 4

Metylester kyseliny 2-(2,6-dietylanilino)propiónovej

Zmes 0,053 mol (8,4 cm³) 2,6-dietylanilínu, 0,058 mol (6,4 cm³) metylesteru kyseliny 2-chlórpropiónovej a 0,071 mol (10 cm³) trietylamínu sa zohrieva za intenzívneho miešania pri 170° C (teplota olejového kúpeľa) štyri hodiny. K ochladenej reakčnej zmesi na laboratórnu teplotu sa prileje 30 cm³ benzénu. Trietylamóniumchlorid sa odsaje a premyje 10 cm³ benzénu. Filtrát sa čistí stĺpcovou chromatografiou (silikagel). Benzén sa oddestiluje na rotačnej vákuovej odparke a zvyšok sa vákuovo predestiluje pri 74-76° C/0,399 kPa. Výťažok 12,5 g (99,1 %).

Analýza pre $C_{14}H_{21}NO_2$: Vyp. % C : 71,45 zist. % C : 71,37
 % H : 8,99 % H : 8,74
 % N : 5,95 % N : 5,61

Príklad 5

Metylester kyseliny 2-(2-etyl-6-metylanilino)propiónovej.

Zmes 0,20 mol ($28,3 \text{ cm}^3$) 2-etyl-6-metylanilínu, 0,20 mol ($23,4 \text{ cm}^3$) metylesteru kyseliny 2-brómpropiónovej a 0,21 mol ($39,6 \text{ cm}^3$) tripropylamínu sa zahrieva pri 165°C (tepnota olejového kúpeľa) za intenzívneho miešania šesť hodín. Po ochladení reakčnej zmesi sa pridá 10 cm^3 benzénu, tuhý tripropylamóniumbromid sa odsaje, získaný filtrát dvakrát sa pretrepe 100 cm^3 vody a vysuší. Benzén sa oddestiluje na rotačnej vákuovej odparke a surový produkt sa destiluje za zníženého tlaku pri $73-76^\circ \text{C}/0,533 \text{ kPa}$. Výťažok $37,2 \text{ g}$ ($84,4 \%$). Analýza odpovedá produktu $C_{13}H_{19}NO_2$:

Vypočítané % C : 70,55	zistené % C : 71,06
% H : 8,65	% H : 8,94
% N : 6,32	% N : 6,40

Príklad 6

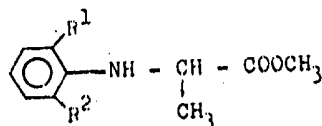
Metylester kyseliny 2-(2-etyl-6-metylanilino)propiónovej

Zmes 0,50 mol ($70,8 \text{ cm}^3$) 2-etyl-6-metylanilínu, 0,50 mol ($58,7 \text{ cm}^3$) metylesteru kyseliny 2-brompropiónovej a 0,52 mol (124 cm^3) tributylamínu sa zahrieva na olejovom kúpeli za intenzívneho miešania osem hodín pri 175°C . Po ochladení reakčnej zmesi sa pridá 200 cm^3 benzénu, tuhý tributylamóniumbromid sa odsaje, získaný filtrát sa dvakrát pretrepe 150 cm^3 vody a vysuší. Benzén sa oddestiluje na rotačnej vákuovej odparke a surový produkt sa destiluje za zníženého tlaku pri $74-76^\circ \text{C}/0,533 \text{ kPa}$. Výťažok $97,6 \text{ g}$ ($88,2 \%$). Analýza odpovedá produktu $C_{13}H_{19}NO_2$:

Vypočítané % C : 70,55	zistené % C : 70,84
% H : 8,65	% H : 8,72
% N : 6,32	% N : 6,38

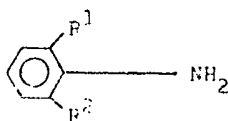
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy metylesteru kyseliny 2-(2,6-dialkylanilino)propiónovej obecného vzorca I



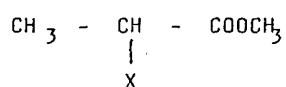
(I)

kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú CH_3 , C_2H_5 , reakciou 2,6-dialkylanilínu obecného vzorca II



(II),

kde R^1 a R^2 sú rovnaké alebo rôzne a znamenajú CH_3 , C_2H_5 , s metylesterom kyseliny 2-X-propiónovej obecného vzorca III



(III),

kde X znamená Br, Cl, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutečňuje v prostredí trietyl-
amínu, tripropylamínu alebo tributylamínu, pri $150^\circ C$ až $180^\circ C$ po dobu dvoch až ôsmich
hodín.