

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

97 337

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.02.75 (P. 178 323)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

MKP C07c 101/18
C07c 101/44

Int. Cl.² C07C 101/18
C07C 101/447

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hercules Incorporated, Wilmington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania alifatycznych estrów kwasów N-/2,6-dwualkilofenylo/-α-aminokarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasów N-/2,6-dwualkilofenylo/-α-aminokarboksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony alifatyczny rodnik węglowodorowy o 1—7 atomach węgla, a R' i R'' są jednakowe lub różne i oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—7 atomach węgla.

Estry te stanowią produkty wyjściowe do wytwarzania środków chwastobójczych, znanych z opublikowanego holenderskiego zgłoszenia patentowego nr 73.03363.

Określenie „alifatyczny rodnik węglowodorowy o 1—7 atomach węgla” obejmuje rodniki alkilowe o 1—7 atomach węgla, rodniki alkenylowe o 1—7 atomach węgla i rodniki alkinyłowe o 1—7 atomach węgla. Przykładami rodników alkilowych są rodniki takie jak metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy. Przykładami rodników alkenylowych są takie jak rodnik winylowy, allylowy, propenylowy, izopropenylowy, 1-butenylowy, 2-butenylowy, 3-butenylowy i 2-metylopropenylowy, a przykładami rodników alkinyłowych są rodniki takie jak acetynyłowy /etynyłowy/, 1-propynyłowy i 2-propynyłowy.

Sposób wytwarzania związków o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, znany z powołanej wyżej publikacji, polega na tym, że 2,6-dwualkilofenilinę o ogólnym

2

wzorze 2, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z estrem kwasu bromoalkanokarboksylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom bromu. Reakcję tę prowadzi się w ciełym środowisku zawierającym zasadę, np. wodorotlenek potasowy. Według informacji zawartych w powołanej publikacji reakcja ta nie zachodzi z estrem kwasu chloroalkanokarboksylowego.

Nieoczekiwanie stwierdzono jednak, że proces ten zachodzi praktycznie biorąc bez reakcji ubocznych również z estrami kwasu chloroalkanokarboksylowego o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru, jeżeli reakcję prowadzi się w obecności katalitycznych ilości chlorowodoru 2,6-dwualkilofeniliny o wzorze 2, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, korzystnie takie same jak w związku o wzorze 2 stanowiącym składnik reakcji.

Według wynalazku proces prowadzi się korzystnie w ten sposób, że związek o wzorze 2, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, miesza się z chlorowodorkiem stanowiącym katalizator i następnie do mieszaniny dodaje się powoli związek o wzorze 3, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie. Chlorowodorek stanowiący katalizator dodaje się zwykle w ilości 0,5—5% wagowych w stosunku do składnika o wzorze 2. Katalizator dodaje się w postaci gotowego związku ku zwłaszczemu gdy jako katalizator stosuje się

chlorowodorek feryloaminy stanowiącej produkt wyjściowy. Można też wytwarzać katalizator in situ, dodając do fenyloaminy kwas solny w ilości odpowiadającej żadanemu stężeniu katalizatora.

Reakcję prowadzi się bez użycia rozpuszczalników lub w obecności obojętnego, ciekłego rozpuszczalnika, np. benzenu, toluenu lub ksylenu, co ułatwia regulowanie temperatury. Korzystnie prowadzi się proces w temperaturze 100–250°C i aczkolwiek można stosować temperaturę wyższą lub niższą od podanej to jednak należy brać pod uwagę fakt, że im wyższa jest temperatura reakcji, tym większe jest stężenie produktów ubocznych, zwłaszcza estrów kwasów dwukarboksylowych. Proces prowadzi się zwykle pod ciśnieniem atmosferycznym, ale można też stosować ciśnienie niższe lub wyższe od atmosferycznego.

Reakcja trwa przeważnie od około 15 minut do około 10 godzin, przy czym można wprowadzić stosować czas dłuższy lub krótszy od wyżej podanego, ale przy czasie trwania krótszym niż 15 minut stopień przemiany jest zwykle zbyt mały, a przedłużenie reakcji ponad 7 godzin może powodować wzrost ilości zanieczyszczeń.

Po zakończeniu reakcji produkt można bez wyosabniania kierować do procesu wytwarzania wspomnianych na wstępie środków chwastobójczych, albo wyosabniać i oczyszczać. W celu wyosabnienia produktu do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się obojętnego rozpuszczalnika niepolarnego, takiego jak np. benzen, toluen, krylen, powodując rozpuszczenie związku o wzorze 1, po czym odsącza się osad chlorowodoru aniliny, przesącza płucze rozcieńczonym roztworem wodnym nieorganicznego kwasu, w celu usunięcia ewentualnie obecnej nie przereagowanej aminy o wzorze 2, a następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach, w których o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a części objętościowe mają się tak do części wagowych jak litr do 1 kg.

Przykład I. 30 części wagowych 2,6-dwuetyloaniliny i 1 część wagową chlorowodoru 2,6-dwuetyloaniliny miesza się i ogrzewa do temperatury 180°C, po czym w ciągu 15 minut wkrapla się 12,2 części wagowych estru etylowego kwasu chlorooctowego i po zakończeniu wkraplania utrzymuje mieszaninę w temperaturze 180°C w ciągu 15 minut. Następnie chłodzi się mieszaninę do temperatury pokojowej, dodaje 100 części objętościowych benzenu i przesącza. Przesącza płucze się 2 porcjami po 35 części objętościowych wody, 4 porcjami po 35 części objętościowych 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego i 35 częściami objętościowymi wody. Przemity roztwór suszy się nad siarczanem sodowym i odparowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 18,9 części wagowych stałego produktu, składającego się zasadniczo z estru etylowego N-/2,6-dwuetylofenylo/-glicyny. Zawartość tego związku w produkcie, oznaczona metodą chromatografii w fazie ciekłej, wynosi 80%. Określenie „składającego się zasadniczo z”, stosowane w tym przykładzie i w następnych, oznacza, że produkt zawiera dany

związek w stężeniu dostatecznym do określenia właściwości tego związku, podczas gdy ewentualne zanieczyszczenia są w ilościach nie wpływających istotnie na zasadnicze cechy tego związku.

Przykład II. Mieszaninę 268 części wagowych 2,6-dwuetyloaniliny, 5 części wagowych chlorowodoru 2,6-dwuetyloaniliny i 72 części wagowych toluenu ogrzewa się do temperatury 158°C, dodaje od razu 98 części wagowych estru etylowego kwasu chlorooctowego i miesza w temperaturze 148–150°C w ciągu 6 1/2 godziny. Następnie chłodzi się mieszaninę do temperatury pokojowej, dodaje 165 części wagowych toluenu i odsącza stały chlorowodorek 2,6-dwuetyloaniliny. Przesącza ogrzewa się do temperatury 80°C, płucze 2 porcjami po 400 części objętościowych wody i w temperaturze pokojowej 7 porcjami po 120 części objętościowych 10% roztworu kwasu siarkowego, a następnie 200 częściami objętościowymi wody. Przemity roztwór suszy się nad siarczanem magnezu i odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 135,8 części wagowych stałej pozostałości, składającej się zasadniczo z estru etylowego kwasu N-/2,6-dwuetylofenylo/-glicyny. Badanie metodą chromatografii wykazuje, że produkt zawiera 92% tego estru i 2,9% N-dwu-/karboetoksymetylo/-2,6-dwuetyloaniliny.

Przykład III. 11,6 części wagowych 2,6-dwuetyloaniliny, 0,4 części wagowych chlorowodoru 2,6-dwuetyloaniliny i 31 części wagowych bezwodnego toluenu miesza się i utrzymuje w stanie wrzenia w temperaturze 160°C pod chłodnicą zwrotną, dodając powoli 10,5 części wagowych estru allilowego kwasu chlorooctowego. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 145°C pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, po czym chłodzi do temperatury pokojowej i dodaje 75 części wagowych toluenu. Następnie odsącza się osad i przemycza go toluenem, przesącza i popłuczyny przemycza się 40 częściami objętościowymi wody, 40 częściami objętościowymi 10% wodnego roztworu kwasu siarkowego i 3 porcjami po 40 części objętościowych wody. Przemity roztwór suszy się nad siarczanem magnezu w ciągu nocy, przesącza i odparowuje rozpuszczalnik, otrzymując 7,0 części wagowych produktu o barwie ciemnej i konsystencji żywicy. Produkt składa się zasadniczo z estru allilowego N-/2,6-dwuetylofenylo/-glicyny.

Przykład IV. 10,5 części wagowych 2-metylo-6-etyloaniliny, 0,4 części wagowych chlorowodoru 2,6-dwuetyloaniliny i 3,1 części wagowych bezwodnego toluenu miesza się, utrzymując w temperaturze 160°C pod chłodnicą zwrotną i powoli dodaje 10,5 części wagowych estru allilowego kwasu chlorooctowego. Następnie utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 155–162°C pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin, przy czym w ciągu pierwszej godziny wytrąca się nieco produktów stałych które jednak pod koniec ogrzewania znikają. Otrzymaną mieszaninę, pozostawia się w ciągu nocy w temperaturze pokojowej, po czym dodaje 75 części wagowych toluenu, przemycza 50 częściami objętościowymi wody, dwiema porcjami po 50 części objętościowych 10% kwasu siarkowe-

go i trzema porcjami po 50 części objętościowych wody. Roztwór suszy się następnie nad siarczanem magnezu, przesącza i oddestylowuje rozpuszczalnik, otrzymując 4,7 części wagowych ciekłej pozostałości o barwie ciemnobrązowej. Produkt ten składa się zasadniczo z estru alilowego N-/2-etylo-6-metylofenylo/-glicyny.

Przykład V. 25,3 części wagowych 2,6-dwuetyloaniliny, 1,0 część wagową chlorowodoru 2,6-dwuetyloaniliny i 8 części wagowych bezwodnego toluenu miesza się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 140°C, po czym powoli dodaje 25,0 części wagowych chlorooctanu 1-butyn-3-ylu i nadal ogrzewa w temperaturze 155°C w ciągu 2 godzin. Mieszaninę chłodzi się następnie do temperatury pokojowej, dodaje 150 części objętościowych toluenu i przesącza. Przesącz płucze się 100 częściami objętościowymi wody, 100 częściami objętościowymi 10% kwasu siarkowego i 3 porcjami po 100 części objętościowych wody, po czym suszy nad siarczanem magnezu, przesącza i oddestylowuje toluen, otrzymując 22,3 części wagowych cieczy o barwie bursztynowej. Produkt ten składa się zasadniczo z estru 1-butyn-3-ylowego N-/2,6-dwuetylofenylo/-glicyny.

Przykład VI. Do mieszaniny 22,95 części wagowych 2-etylo-6-metyloaniliny, 1,0 części wagowej chlorowodoru 2,6-dwuetyloaniliny i 8 części wagowych bezwodnego toluenu, utrzymywanej pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 140°C, dodaje się powoli 25,0 części wagowe estru 1-butyn-3-ylowego kwasu chlorooctowego i nadal ogrzewa w ciągu 2 godzin, po czym chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie dodaje się 150 części objętościowych toluenu, przesącza i przesącz płucze 100 częściami objętościowymi wody, 100 częściami objętościowymi 10% kwasu siarkowego i 3 porcjami po 100 części objętościowych wody. Przemity roztwór suszy się nad siarczanem magnezu

i oddestylowuje toluen, otrzymując 10,0 g ciekłej pozostałości o barwie bursztynowej. Produkt składa się zasadniczo z estru 1-butyn-3-ylowego N-/2-etylo-6-metylofenylo/-glicyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alifatycznych estrów kwasów N-/2,6-dwualkilofenylo/- α -aminokarboksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony alifatyczny rodnik węglowodorowy o 1—7 atomach węgla, a R' i R'' są jednakowe lub różne i oznaczają proste lub rozgałęzione rodniki alkilowe o 1—7 atomach węgla, przez reakcję 2,6-dwualkilofenyloaniliny o ogólnym wzorze 2, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, z estrem kwasu chloroalkanokarboksylowego o ogólnym wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chloru, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalitycznych ilości chlorowodoru 2,6-dwualkilofenyloaniliny o ogólnym wzorze 2, w którym R' i R'' mają wyżej podane znaczenie.

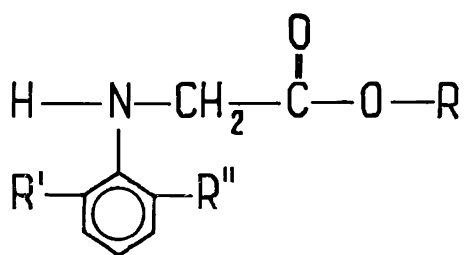
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 100—250°C w ciągu 1/4—5 godzin.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku obojętnego, ciekłego rozpuszczalnika.

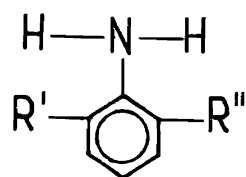
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako chlorowodorek stosuje się chlorowodorek 2,6-dwualkilofenyloaniliny stanowiącej składnik reakcji.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 2 stosuje się 2,6-dwuetyloanilinę.

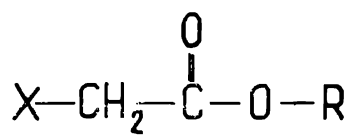
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 3 stosuje się ester etylowy kwasu chlorooctowego.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3