



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.III.1964 (P 104 076)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XI.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 69/76

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku
i
właściciel patentu:

Tadeusz Śnieżek, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania estrów kwasów aryloksyalkanokarboksylowych i alkoholi alifatycznych od C_3 wzwyż

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasów aryloksyalkanokarboksylowych i alkoholi alifatycznych od C_3 wzwyż o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza alkil o ilości atomów węgla od C_3 wzwyż, a x, y, z oznaczają wodór lub dowolne podstawniki, a w szczególności Cl, Br, CH_3 , R_1 oznacza rodniki alkilowe.

Estry te odznaczające się działaniem na wzrost roślin zyskują coraz większe praktyczne zastosowanie.

Wytwarzanie tych estrów drogą klasyczną t.j. przez estryfikację kwasów alkoholami wobec kwaśnych katalizatorów, nie daje dostatecznie wysokich wydajności, a w każdym razie nie daje wydajności tak wysokich z jakimi otrzymuje się estry metylowy lub etylowy tych samych kwasów. Ponadto estry metylowy lub etylowy tych samych kwasów otrzymuje się również bardzo korzystnie drogą bezpośredniej syntezy z estrów kwasu chloroocetowego i fenolanów.

Okazało się, że przez ogrzewanie estrów danych kwasów metylowego lub etylowego z alkoholami powyżej C_3 lub z estrami kwasów np. kwasu octowego i alkoholi powyżej C_3 uzyskuje się pożądanę estry z wydajnością praktycznie 100%-ową w przeleczeniu na wyjściowy ester kwasu aryloksyalkanokarboksylowego. Zachodzą tu reakcje alkoholizacji bądź transestryfikacji.

Alkoholiza estrów jak również transestryfikacja są znanymi metodami chemii organicznej. Metody

2

te nie były stosowane do estrów kwasu aryloksyalkanokarboksylowych i nie istniały podstawy do przewidywania, że w przypadku danej grupy związków, będą metody dawać wyniki z wydajnością bliską 100%.

Według wynalazku ester metylowy lub etylowy kwasu aryloksyalkanokarboksylowego zadaje się dowolnym łatwo dostępnym estrem np. estrem octowym alkoholu od C_3 wzwyż oraz dodaje się małą ilość słabego organicznego środka alkalicznego jak np. alkoholu glinowego. Przez gotowanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze powyżej temperatury wrzenia estru niższej wrzącego, uzyskuje się całkowite jego odpędzenie, a pozostaje jako produkt ester kwasu aryloksyalkanokarboksylowego i wyższego alkoholu oraz dodanego estru. Dodany ester odpędza się, a pozostałość wymywa się słabym kwasem w celu usunięcia związków glinu lub innych substancji wprowadzonych w celu alkalizacji. Otrzymuje się wysokiej czystości ester kwasu aryloksyalkanokarboksylowego i wyższego alkoholu z wydajnością prawie że 100%.

Odmiana postępowania polega na zastosowaniu zamiast estru wyższego alkoholu, wolnego bezwodnego alkoholu powyżej C_3 . Przebieg reakcji jest taki sam i takie same są jej wyniki. Otrzymuje się z estru kwasu aryloksyalkanokarboksylowego i wyższego alkoholu ester tego samego kwasu z alkoholem wyższym z wydajnością prawie że 100%.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej pojem-

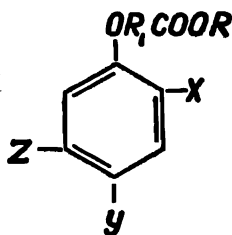
ności 1 litr zaopatrzonej w nasadkę destylacyjną i umieszczonej w łaźni olejowej wprowadzono 300 g bezwodnego alkoholu n-butyłowego, 440 g estru metylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego i 5 g butylanu glinowego. Całość ogrzewano przy temperaturze łaźni około 100°. W trakcie ogrzewania destylował metanol. Po około 2 godzinach ogrzewania i oddestylowaniu około 50 g metanolu podwyższono temperaturę łaźni do około 120–125° i odebrano nadmiar alkoholu butylowego. Następnie podwyższono temperaturę łaźni do 135° i utrzymywano ją w ciągu 15 minut. Po oziębieniu dodano do pozostałości w kolbie 200 ml wody z małą ilością kwasu solnego i dokładnie wymieszano. Rozdzielono ciecz, przemyto ester roztworem sody, a następnie wodą. Po osuszeniu uzyskano około 500 g estru n-butyłowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (wzór 2) co stanowi wydajność prawie teoretyczną.

Przykład II. Do suchej kolby jak w poprzednim przykładzie wprowadzono 440 g estru metylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, 250 g octanu n-butyłowego i 5 g butylanu glinowego. Ogrzewano na łaźni olejowej w ciągu 2-ch godzin utrzymując temperaturę łaźni około 100°. Oddestylował octan metylowy w ilości około 150 g. Następnie podwyższono temperaturę łaźni do około 135–145° w celu odpędzenia nadmiaru octanu butylowego. Pozostałość podestylacyjną ogrzewano jeszcze przez 15 minut w temperaturze 140°, a następnie ochłodzono i przemyto małą ilością rozcieńczonego kwasu solnego w celu usunięcia soli glinowych. W dalszym ciągu przemyto

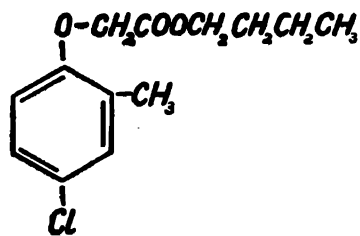
roztworem sody, wodą oraz wysuszono. Otrzymano około 500 g estru n-butyłowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (wzór 2) co stanowi wydajność prawie teoretyczną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów kwasów aryloksyalkanokarboksylowych i alkoholi alifatycznych od C₃ wzwyż, **znamienny tym**, że najpierw wytwarza się w dowolny znany sposób ester metylowy lub etylowy kwasu aryloalkanokarboksylowego, a następnie w estrze tym wymienia się grupę alkilową na wyższą od C₃ wzwyż.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymianę grupy alkilowej przeprowadza się na drodze transestryfikacji polegającej na ogrzewaniu estru metylowego lub etylowego kwasu aryloksyalkanokarboksylowego w środowisku estru innego kwasu i alkoholu od C₃ wzwyż w temperaturze przewyższającej temperaturę wrzenia powstającego niżej wrzącego estru, przy czym reakcję tę prowadzi się w obecności katalizatorów alkalicznych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymianę grupy alkilowej przeprowadza się na drodze alkoholizy polegającej na ogrzewaniu estru metylowego lub etylowego kwasu aryloksyalkanokarboksylowego w środowisku alkoholu od C₃ wzwyż w temperaturze przewyższającej temperaturę wrzenia uwalniającego się niższego alkoholu, przy czym reakcję tę prowadzi się w obecności katalizatorów alkalicznych.



Wzór 1



Wzór 2