

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51349

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.I.1964 (P 103 545)

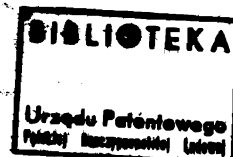
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VI.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 69/32

UKD



Współtwórcy wynalazku
i
właściciele patentu:

Zygmunt Eckstein, Warszawa (Polska),
Krzysztof Majewski, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania monoestrów sacharozowych kwasów aryloksyalkanokarboksylowych

1

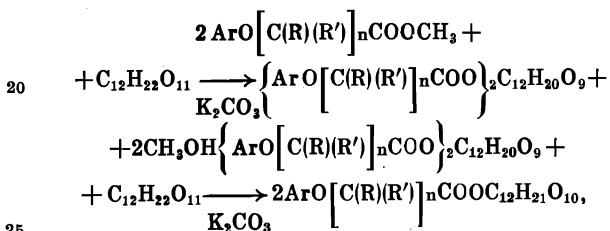
Wiadomo, że monoestry sacharozowe kwasów aryloksyalkanokarboksylowych mają własności regulatorów wzrostu roślin i działają chwastobójczo. Otrzymywanie tego rodzaju związków polega na wykorzystaniu metody, znanej i opisaniej w literaturze dla syntezy sacharozowych estrów kwasów tłuszczowych, polegającej na przeestryfikowaniu estrów metylowych kwasów tłuszczowych w środowisku odpowiedniego rozpuszczalnika w obecności zasadowych katalizatorów. Najczęściej reakcję prowadzi się w roztworze, w dwumetyloformamidzie wobec bezwodnego węgla potasowego, używając trzy mole sacharozy na jeden mol odpowiedniego estru metylowego. Adaptacja tej metody dla estrów sacharozowych kwasów aryloksyalkanokarboksylowych daje produkt stanowiący trudną do rozdzielania mieszaninę zawierającą około 40% monoestru obok sacharozy.

Mieszaniny te działają wprawdzie doskonale jako regulatory wzrostu roślin lub herbicydy, jednak praktyczne ich stosowanie prowadzi do strat niekorzystanej sacharozy.

Według wynalazku monoestry sacharozowe, kwasów aryloksyalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym $\text{ArO}[\text{C(R)}(\text{R}')]\text{nCOOC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy, antracenowy, acenaftenowy, cykloalkenowy lub heterocykliczny, zawierający w swojej budowie jeden lub więcej atomów chlorowca, a głównie atomy chloru w układzie 2,4-, 2,5-, 3,5-, 3,4-, i 2,4,5-, jedną lub

2

więcej grup metylowych, nitrowych, cyjanowych oddzielnie lub łącznie; R i R' oznacza wodór, grupę alkilową lub atomy chlorowca, a n oznacza liczbę 1,3,7, lub 9 wytwarza się dwustopniowo. W pierwszym stadium procesu poddaje się sacharozę dwuacylowaniu na drodze transestryfikacji estru metylowego odpowiedniego kwasu aryloksyalkanokarboksylowego, a następnie otrzymany w ten sposób dwuester sacharozowy poddaje się wtórnej reakcji z równomolową ilością sacharozy. Reakcję przeprowadza się w obecności katalizatorów zasadowych w środowisku rozpuszczalników zdolnych do tworzenia układów jednofazowych (na przykład w dwumetyloformamidzie, dwumetylosulfoksydzie, N-formylo-morfolinie, N-formylopirolidynie i innych). Przebieg reakcji przedstawia następujący schemat:



w którym Ar, R i R' mają wyżej podane znaczenie.

Stosując sposób według wynalazku otrzymuje się monoestry zawierające 85 ÷ 95% właściwego produktu. Dzięki odpowiedniemu stosunkowi grup hy-

droksylowych do reszty acylowej są one całkowicie rozpuszczalne w wodzie.

Monoestry te stosowane w odpowiednio niskich dawkach działają jako regulatory wzrostu roślin, stymulując, na przykład proces wzrostu systemu korzeniowego, zawiązywanie się beznasiennych owoców itd.

W wyższych dawkach i stężeniach działają one hamująco na wzrost roślin. Dzięki wprowadzeniu reszty sacharozy osiąga się też dodatkową wybiórczość działania, która pozwala na przykład niszczyć chwasty dwuliścienne w uprawach lnu, buraków cukrowych i pastewnych.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. 35 g estru metylowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego oraz 25,5 g sacharozy rozpuszcza się w 600 ml dwumetyloformamidu i dodaje 3,5 g bezwodnego węglanu potasowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się 6 godzin w temperaturze $85 \div 95^\circ$ pod zmniejszonym ciśnieniem wynoszącym $90 \div 95$ mm Hg. Po zakończeniu reakcji oddestylowuje się dwumetyloformamid. Pozostałość zastyga w postaci szkliwa. Szkliwo to rozpuszcza się w niewielkiej ilości acetonu. Roztwór acetonowy wkrapla się do mieszanego energicznie czterochloru węgla. W ten sposób wytrąca się osad dwuestru sacharozowego, który odsącza się i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad ten zawiera 90,7% dwuestru. 20 g tego dwuestru rozpuszcza się w 500 ml dwumetyloformamidu, dodaje się 6,4 g sacharozy, 0,4 g bezwodnego węglanu potasowego i ogrzewa w ciągu 12 godzin w temperaturze $85 \div 95^\circ$ pod ciśnieniem $90 \div 95$ mm Hg. Po zakończeniu reakcji oddestylowuje się rozpuszczalnik i dalej postępuje tak jak w przypadku otrzymywania dwuestru. Produkt zawiera 98,5% monoestru sacharozowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego. Skręcalność właściwa tego produktu wynosi $34,60^\circ$, a jego temperatura mięknięcia $42 \div 48^\circ$.

Przykład II. W sposobie jak w przykładzie I biorąc do reakcji przeestryfikowania równoważną molarnie ilość estru metylowego kwasu 2-metylo, 4-chlorofenoksyoctowego, otrzymano produkt zawierający 92,4% monoestru sacharozowego kwasu 2-metylo 4-chlorofenoksyoctowego. Skręcalność właściwa tego produktu wynosi $34,30^\circ$, a jego temperatura mięknięcia $38 \div 45^\circ$.

Przykład III. W sposobie, jak w przykładzie I, biorąc do reakcji przeestryfikowania ester metylowy kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego, otrzymano produkt zawierający 81,3% monoestru sacharozowego kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego. Skręcalność właściwa tego produktu wynosi $37,90^\circ$, a jego temperatura mięknięcia $43 \div 50^\circ$.

Przykład IV. W sposobie, jak w przykładzie I, biorąc do reakcji przeestryfikowania ester metylowy kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego, otrzymano

produkt zawierający 96,5% monoestru sacharozowego kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego. Skręcalność właściwa tego produktu wynosi $37,05^\circ$, a jego temperatura mięknięcia $55 \div 60^\circ$.

Przykład V. 27 g estru metylowego kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego oraz 17,1 g sacharozy rozpuszcza się w 350 ml dwumetyloformamidu i dodaje się 3,2 g bezwodnego węglanu potasowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się około 6 godzin w temperaturze $85 \div 95$ pod zmniejszonym ciśnieniem wynoszącym $90 \div 95$ mm Hg, to jest aż do ustania wydzielania się metanolu. Następnie dodaje się do kolby reakcyjnej roztwór 17,1 g sacharozy w 150 ml dwumetyloformamidu i mieszaninę reakcyjną ogrzewa dalej w temperaturze $85 \div 95^\circ$ pod ciśnieniem $90 \div 95^\circ$ mm Hg w ciągu 12 godzin. Po zakończeniu reakcji oddestylowuje się dwumetyloformamid. Pozostałość zastyga w postaci szkliwa. Szkliwo to rozpuszcza się w niewielkiej ilości acetonu. Roztwór acetonowy wkrapla się do mieszanego energicznie czterochloru węgla, przy czym wytrąca się osad monoestru sacharozowego kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego, który odsącza się i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt ten zawiera 94,5% monoestru sacharozowego. Skręcalność właściwa tego produktu wynosi $37,60^\circ$, a temperatura mięknięcia $58 \div 64^\circ$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania monoestrów sacharozowych kwasów aryloksyalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym $\text{ArO}[\text{C}(\text{R})(\text{R}')]\text{n COOC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$ w którym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy, antracenowy, acenaftenowy, cykloalkenowy lub heterocykliczny, zawierający jeden lub więcej atomów chlorowca, zwłaszcza chloru, w układzie 2,4-, 2,5-, 3,5-, 3,4- i 2,4,5-, jedną lub więcej grup metylowych, nitrowych lub cyjanowych oddzielnie lub łącznie, R i R' oznacza wodór, grupę alkilową lub atomy chlorowca, a n oznacza liczbę 1, 3, 7 lub 9, **znamięny tym**, że sacharozę poddaje się dwuacylowaniu za pomocą transestryfikacji estru metylowego odpowiedniego kwasu aryloksyalkanokarboksylowego w obecności K_2CO_3 , w środowisku rozpuszczalnika zdolnego do tworzenia układu jednofazowego, w temperaturze $85 \div 95^\circ$ pod ciśnieniem $90 \div 95$ mm Hg, utworzony dwuester sacharozowy wprowadza się bezpośrednio lub po wyodrębnieniu w reakcję z równomolową ilością sacharozy w obecności K_2CO_3 w środowisku rozpuszczalnika w temperaturze $85 \div 95^\circ$ pod ciśnieniem $90 \div 95$ mm Hg w ciągu około 12 godzin, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszcza w acetonie, roztwór acetonowy wkrapla do czterochloru węgla i wytrącony osad monoestru sacharozowego kwasu aryloksyalkanokarboksylowego oddziela się i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.