

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81569

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.11.1971 (P. 151446)

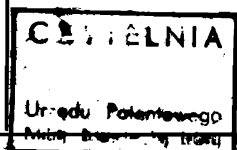
Pierwszeństwo: 02.11.1970 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP C07c 103/30
C07c 103/22

Int. Cl.² C07C 103/30
C07C 103/22



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania N,N-dwuetyloamidu kwasu 2- (α -naftoksy)- -propionowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N,N-dwuetyloamidu kwasu 2-(α -naftoksy)-propionowego, będącego cennym środkiem chwastobójczym.

Z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3480671 znany jest sposób wytwarzania N,N-dwuetyloamidu kwasu 2-(α -naftoksy)-propionowego polegający na reakcji α -naftolu z N,N-dwuetyloamidem kwasu α -bromopropionowego w obecności roztworu metanolanu sodowego w metanolu. Ze względu na powstawanie produktów ubocznych wydajność tego procesu jest jednak niewielka, a oczyszczanie produktu ostatecznego utrudnione.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie N,N-dwuetyloamidu kwasu 2-(α -naftoksy)-propionowego z wysoką wydajnością, przy czym otrzymuje się produkt czysty.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas α -naftoksypropionowy poddaje się reakcji z fosgenem lub z chlorkiem tionylu albo mieszaniną tych związków, po czym otrzymany chlorek kwasu α -naftoksypropionowego traktuje się N,N-dwuetyloaminą. Na 1 mol kwasu α -naftoksypropionowego stosuje się co najmniej 1,05 mola fosgenu, chlorku tionylu lub ich mieszaniny i reakcję prowadzi się w obecności dwumetyloformamidu lub chlorowodoru trójetiloaminy jako katalizatora, w środowisku rozpuszczalnika, takiego jak toluen. Reakcję chlorku kwasu α -naftoksypropionowego z dwuetyloaminą prowadzi się w temperaturze pokojowej lub

2

zblizonej do pokojowej, w obecności wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego, stosując dwuetyloaminę w ilości większej od wynikającej z obliczeń stechiometrycznych. Otrzymany produkt wyosabia się w znany sposób.

Kwas α -naftoksypropionowy, stosowany jako produkt wyjściowy, wytwarza się korzystnie w następujący sposób.

W kulistej kolbie trójszyjnej o pojemności 1 litra, wyposażonej w mechaniczne mieszadło z płytką teflonową, termometr, wkraplacz z wyrównywaczem ciśnienia i chłodnicę zwrotną, miesza się 144 g (1,0 mol) α -naftolu i 130 g (1,2 mola) kwasu α -chloropropionowego i dodaje powoli 80 g (1,0 mol) 50% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego, utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 35 — 40°C za pomocą kąpeli z lodową wodą. Otrzymany roztwór o barwie ciemnobrązowej ogrzewa się do temperatury 50 — 55°C i powoli dodaje drugą porcję 80 g 50% roztworu wodorotlenku sodowego. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 65 — 70°C w ciągu 1 godziny, a następnie ogrzewa do temperatury 95 — 100°C w ciągu 1 godziny, po czym pozostawia do ochłodzenia do temperatury 65 — 70°C i dodaje 280 ml gorącej wody. Wartość pH roztworu wynosi 9,5. Roztwór ten wlewa się ostrożnie do trójszyjnej kolby kulistej o pojemności 2 litrów, wyposażonej w mechaniczne mieszadło z płytką teflonową i zawierającej 250 ml stężonego kwasu solnego. Miesza

się w ciągu 15 — 20 minut i następnie odsąca osad o barwie jasnobrązowej i suszy go w ciągu 10 — 15 minut odsysając za pomocą pompy próżniowej pracującej pod ciśnieniem 10 — 15 mm Hg. Otrzymany surowy kwas α -naftoksypropionowy przekrystalizowuje się z toluenu, w celu usunięcia nieorganicznych zanieczyszczeń, głównie chlorku sodowego.

Otrzymany produkt umieszcza się w trójszyjnej kolbie o pojemności 1 litra, wyposażonej w mechaniczne mieszadło, oddzielną wodę i chłodnicę zwrotną, po czym dodaje się 300 ml toluenu i łagodnie ogrzewa do wrzenia, przy czym otrzymuje się roztwór o zabarwieniu ciemnobrązowym, a gromadzącą się wodę usuwa się okresowo. Gdy wydzielanie się wody ustanie, roztwór o temperaturze 95—97°C przesącza się przez sączek z gruboziarnistego tworzywa spekanego i przesącz pozostawia do krystalizacji. Po odsączeniu i wysuszeniu przez odsysanie otrzymuje się 188 g (87% wydajności teoretycznej) kwasu α -naftoksypropionowego w postaci proszku o barwie białej, topniejącego w temperaturze 152—153°C. Czystość produktu wynosi 98—99%.

Przykład I. Prowadzi się dwie równoległe próby, stosując w każdej z nich zawiesinę 1080 g (5 moli) kwasu α -naftoksypropionowego w 1500 ml toluenu i poddając reakcji z 820 g (8,25 mola) fosgeny w obecności dwumetyloformamidu. Po zakończeniu reakcji usuwa się nadmiar fosgeny przez utrzymywanie roztworu w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną pod ciśnieniem 20 mm Hg, po czym odsąca się krystaliczny chlorek dwumetyloformamidyniowy i przesącz wlewa do roztworu 384 g (5,25 mola) dwuetyloaminy i 220 g (5,5 mola) wodorotlenku sodowego w 800 ml wody, utrzymując mieszaninę w temperaturze 10—40°C. Następnie mieszaninę zakwasza się kwasem solnym i oddziela nadmiar dwuetyloaminy w postaci chlorowodoru. Roztwór przemywa się wodą aż do uzyskania wartości pH 5 i oddestylowuje azeotropowo w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 20 mm

Hg. Pozostałość chłodzi się i otrzymany stały produkt rozciera w moździerzu i miesza z analogicznym produktem otrzymanym w drugiej próbie. Po usunięciu śladów rozpuszczalnika utrzymuje się 2675 g (98% wydajności teoretycznej) N,N-dwuetyloamidu kwasu 2-(α -naftoksy)-propionowego o czystości 97,2%.

Przykład II. W kulistej kolbie o pojemności 100 ml umieszcza się 21,6 g (0,1 mola) kwasu α -naftoksypropionowego i 50 ml toluenu po czym dodaje 0,2 g chlorowodoru trójetyloaminy jako katalizatora i następnie dodaje powoli 12 g (0,11 mola) chlorku tionylu i miesza w ciągu 1½ godziny w temperaturze 10°C. Następnie usuwa się nadmiar chlorku tionylu i roztwór chlorku kwasu α -naftoksypropionowego wlewa do wkraplacza. W kolbie o pojemności 100 ml 44 g (0,11 mola) wodorotlenku sodowego rozpuszcza się 15 ml wody, chłodzi lodową wodą i dodaje 7,6 g dwuetyloaminy, po czym w temperaturze 10—30°C wkrapla się roztwór chlorku kwasu α -naftoksypropionowego. Mieszaninę zakwasza się stężonym kwasem solnym do wartości pH 1, przemywa 5 porcjami wody i oddestylowuje toluen, otrzymując N,N-dwuetyloamid kwasu 2-(α -naftoksy)-propionowego z wydajnością wynoszącą 99% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania N,N-dwuetyloamidu kwasu 2-(α -naftoksy)-propionowego, **znamienny tym**, że kwas α -naftoksypropionowy poddaje się reakcji z fosgenem, chlorkiem tionylu lub ich mieszaniną w ilości co najmniej 1,05 mola na 1 mol kwasu, w obecności dwumetyloformamidu lub chlorowodoru trójetyloaminy jako katalizatora, po czym otrzymany chlorek kwasu α -naftoksypropionowego traktuje się N,N-dwuetyloaminą użytą w nadmiarze.