



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20. VIII 1962 (P 99 524)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. IX. 1964

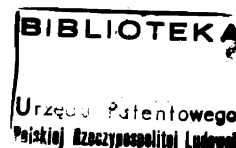
Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 59/24

UKD

Współtwórcy wynalazku
i
właściciele patentu:

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



**Sposób wytwarzania estrów alkilowych, soli lub wolnych
kwasów 2-metylo-4-chloro-(bromo)-fenoksyalkanokarboksylowych**

1

Spośród wielu interesujących pochodnych kwasu fenoksyoctowego, stosowanych jako regulatory wzrostu roślin i herbicydy, na szczególną uwagę zasługuje kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MCPA) oraz jego homologi jak kwas α -(2-metylo-4-chlorofenoksy)-propionowy (Mecoprop) i γ -(2-metylo-4-chlorofenoksy)-masłowy (MCPB). Wyżej wymienione związki są biologicznie aktywne jako herbicydy o wyjątkowej wybiórczości działania, która pozwala na ich stosowanie np. w uprawach lnu w celu niszczenia chwastów dwuliściennych mimo, że len sam należy też do tej klasy roślin.

Dotychczasowe znane i praktycznie wykorzystywane metody wytwarzania kwasów 2-metylo-4-chlorofenoksyalkanokarboksylowych opierały się na reakcjach: kondensacji 2-metylo-4-chlorofenolanu z odpowiednią solą kwasu chlorowcoalkanokarboksylowego lub z jego estrem, chlorowania odpowiedniego kwasu o-krezoksyalkanokarboksylowego chlorem gazowym w odpowiednim rozpuszczalniku nie zawierającym grup hydroksylowych ewentualnie na selektywnym chlorowcowaniu kwasu o-krezoksyalkanokarboksylowego działaniem aktywnego chlorowca w roztworze lodowatego kwasu octowego.

Otrzymane tą ostatnią metodą kwasy 2-metylo-4-chlorowcoalkanokarboksylowe były zbadane w warunkach polowych jako herbicydy. Badania przeprowadzone w okresie kilkuletnim wykazały, że otrzymane przez chlorowanie aktywnym chlorowcem, kwasy 2-metylo-4-chlorowcoalkanokarboksy-

2

lowe w warunkach glebowo-klimatycznych naszego kraju są szczególnie wysoko aktywne i selektywne jako herbicydy.

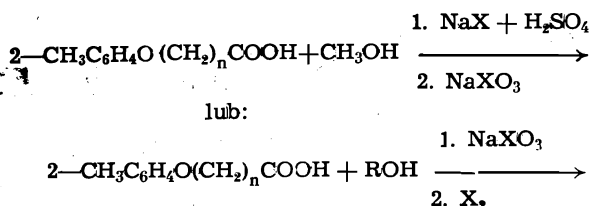
Ten fakt był podstawą do szczególnie starannego zbadania metody chlorowcowania aktywnym chlorowcem w celu jej ewentualnego wykorzystania dla celów produkcyjnych. W poprzedniej bowiem wersji metoda ta nie mogła być rozpatrywana z punktu widzenia jej przydatności dla celów technologicznych, gdyż poważne trudności sprawia kwas octowy stosowany jako rozpuszczalnik, który jest trudny do regenerowania w skali produkcyjnej.

Stwierzono, że reakcję tą można prowadzić w roztworze metanolowym. Tworzy się wówczas ester metylowy odpowiedniego chlorowcowanego kwasu fenoksyalkanokarboksylowego. Dalsze badania nad możliwością rozszerzenia tej reakcji przez zastosowanie innych alkoholi wykazały, że jest to możliwe w tym przypadku, gdy zastosowany jako rozpuszczalnik alkohol jest dostatecznie rozpuszczalny w wodzie.

W wyniku tego zastosowano wodne roztwory kwasów chlorowcowodorowych jako donatorów aktywnego chlorowca wywiązywanego z nich działaniem wodnego roztworu utleniacza.

Według wynalazku sposób wytwarzania estrów alkilowych, soli lub wolnych kwasów 2-metylo-4-chloro-(bromo)-fenoksyalkanokarboksylowych na drodze chlorowcowania polega na tym, że roztwór kwasu o-krezoksyalkanokarboksylowego w odpo-

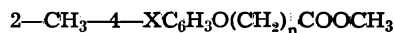
wiednim alkoholu rozpuszczalnym w wodzie zadaje się kolejno solą kwasu chlorowcowodorowego i kwasem siarkowym, a następnie wkrapla się roztwór utleniacza w możliwie małej ilości wody lub alkoholowy roztwór kwasu o-krezksyalkanokarboksylowego zadaje się sproszkowanym chloranem lub



w których:

bromianem sodowym, a następnie wprowadza się odpowiedni chlorowiec w stanie ciekłym lub gazowym.

Metody te ilustrują następujące równania chemiczne:



$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

$X = \text{Cl}, \text{Br}.$

Przedstawione rozwiązanie posiada szereg istotnych zmian w stosunku do znanych metod, które pozwalają na przeprowadzenie reakcji w środowisku częściowo lub całkowicie bezwodnym. Obie podane wyżej reakcje mogą być zastosowane jako wyjściowe do otrzymywania estrów praktycznie biorąc wszystkich alkoholi. Otrzymane omówionymi sposobami estry metylowe mogą być stosowane jako surowce wyjściowe do syntezy estrów sacharozowych, których wykorzystanie jako herbicydów jest przedmiotem opisu patentowego nr 45894, ewentualnie estry te mogą być wykorzystane bezpośrednio jako herbicydy. Poddane hydrolizie alkalicznej za pomocą zasad nieorganicznych mogą być surowcami wyjściowymi dla uzyskiwania rozpuszczalnych w wodzie soli odpowiednich kwasów 2-metylo-4 - chlorowcufenoksyalkanokarboksylowych stosowanych jako herbicydy np. MCPA, Mecoprop lub MCPB.

Podane poniżej przykłady ilustrują bliżej sposób, według wynalazku. Jako przykład posłużyły reakcje kwasu o-krezoksycetowego. Wszystkie części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Do roztworu 1 części kwasu o-krezoksycetowego w 5 częściach metanolu dodano 0,4 części chlorku sodowego i przy energicznym mieszananiu wkroplono 0,8 części stężonego kwasu siarkowego. Po podniesieniu temperatury mieszaniny reakcyjnej do 40—50° wkroplono następnie roztwór 0,25 części chloranu sodowego w 0,5 części wody. Mieszano jeszcze w ciągu godziny i następnie dodano 300 ml wody, a po oddzieleniu oleistej warstwy roztwór wodno-alkoholowy ekstrahowano rozpuszczalnikiem organicznym (np. eter, benzen, tri, czterochlorek węgla itp). Otrzymany wyciąg łączono z wydzieloną warstwą organiczną i starannie przemyto 2%-wym wodnym roztworem węglaanu jednosodowego, a następnie wodą do reakcji neutralnej. Wyciąg osuszano (bezwodnym siarczanem sodowym lub magnezowym) i regenerowano rozpuszczalnikiem, a pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 66% wydajności estru metylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego o temperaturze wrzenia 104° przy 1,7 mm Hg. Ester ten hydrolizowano do kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego o temperaturze topnienia 117—119°, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Wodny roztwór alkaliczny z przemy-

wania wyciągu dał po zakwaszeniu 6,2% kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego o temperaturze topnienia 119—120°. Łącznie otrzymano 72,2% wydajności kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego licząc na użyty do reakcji kwas o-krezoksycetowy.

Przykład II. Do mieszaniny reakcyjnej, otrzymanej jak w przykładzie I wkroplono 1,0 części stężonego kwasu siarkowego. Po przerobieniu masy reakcyjnej otrzymano 76% wydajności estru metylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego oraz 4,1% wydajności wolnego kwasu. Wydajność łączna wynosiła 80,1% w przeliczeniu na użyty do reakcji kwas o-krezoksycetowy.

Przykład III. Postępując jak w poprzednim przykładzie, dla sporządzenia mieszaniny reakcyjnej użyto 5 części alkoholu etylowego. Otrzymano 63,5% wydajności estru etylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego o temperaturze wrzenia 110—113° przy 0,4 mm Hg, oraz z alkalicznego roztworu wydzielono 9,5% wolnego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksycetowego. Łączna wydajność wynosiła 73% w przeliczeniu na użyty do reakcji kwas o-krezoksycetowy.

Przykład IV. W 50 częściach metanolu rozpuszczono 10 części kwasu o-krezoksycetowego i dodano 9,5 części bromku sodowego, a następnie przy energicznym mieszananiu wkroplono 8 części stężonego kwasu siarkowego. Utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 45—50° przez podgrzewanie lub zewnętrzne chłodzenie, wkroplono roztwór 2,5 części chloranu sodowego w 5 częściach wody. Po dwóch godzinach mieszanania i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodano 150 części wody, a po oddzieleniu warstwy oleistej ekstrahowano eterem. Ekstrakt eterowy przemyto kwasnym węglanem sodowym i wodą, a następnie osuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po usunięciu rozpuszczalnika pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 76% estru metylowego kwasu 2-metylo-4-bromofenoksycetowego o temperaturze wrzenia 116—120° przy 0,4 mm Hg. Z roztworu alkalicznego wydzielono wolny kwas 2-metylo-4-bromofenoksycetowy w ilości 11,2% o temperaturze topnienia 117—120,5°.

Ester hydrolizowany daje kwas 2-metylo-4-bromofenoksycetowy o temperaturze topnienia 122—

124°, co jest zgodne z danymi literatury. Łączna wydajność wynosiła 87,2%.

Przykład V. 10 części kwasu o-krezoksyoctowego rozpuszczono w 50 częściach metanolu i do powstałego roztworu dodano 1,25 części chloranu sodowego, a następnie przy energicznym mieszaniu wkropiono 1,6 części bromu tak, aby roztwór był lekko żółtawy. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano w granicach 38—42° w ciągu 1 godziny. Następnie dodano wody, a wydzielony olej ekstrahowano eterem, połączone wyciągi eterowe przemyto kwaśnym węglanem sodowym, a następnie wodą do reakcji obojętnej. Wyciąg eterowy osuszono bezwodnym siarczanem magnezowym, usunięto eter, a pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 76% wydajności estru metylowego kwasu 2-metylo-4-bromofenoksyoctowego o temperaturze wrzenia 120—125° przy 0,4 mm Hg. Z alkalicznego wodnego roztworu wydzielono 6,8% wolnego kwasu o temperaturze topnienia 118—121°. Łączna wydajność wyniosła 82,8% w przeliczeniu na użyty do reakcji kwas o-krezoksyoctowy.

Przykład VI. W 11,2 częściach metanolu rozpuszczono 2,34 części kwasu o-krezoksyoctowego, dodano 0,3 części chloranu sodowego, a następnie energicznie mieszając wprowadzano 0,5 części gazowego chloru za pośrednictwem bełkotki. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano w czasie chlorowania w granicach 40—45°. Mieszaninę reakcyjną przerobiono w sposób jak wyżej. Otrzymano 84,5% wydajności estru metylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego o temperaturze topnienia 120—128° przy 0,4 mm Hg, który

hydrolizowany dał kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy o temperaturze topnienia 110—114°.

Z alkalicznego wodnego roztworu przez zakwaszenie wydzielono około 3% wolnego kwasu o temperaturze topnienia 111—113°.

Przykład VII. Postępując jak w poprzednim przykładzie po skończonym chlorowaniu oddestylowano połowę objętości metanolu i dodano 7 części wodorotlenku sodowego lub ekwiwalent wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 5 częściach wody. Resztę metanolu usunięto przez destylację, a pozostałość rozpuszczono w wodzie, ochłodzono i zakwaszono kwasem mineralnym. Otrzymano 83,5% wydajności suchego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego o temperaturze topnienia 113—118°. Wysuszenie pozostałości po hydrolizie pozwala na otrzymanie odpowiedniej soli kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów alkilowych, soli lub wolnych kwasów 2-metylo-4-chloro-(bromo)-fenoksyalkanokarboksylowych na drodze chlorowcowania, znamienny tym, że roztwór kwasu o-krezoksyalkanokarboksylowego w odpowiednim alkoholu rozpuszczalnym w wodzie zadaje się kolejno solą kwasu chlorowcowodorowego i kwasem siarkowym, a następnie wkrapla się roztwór utleniacza w możliwie małej ilości wody, lub alkoholowy roztwór kwasu o-krezoksyalkanokarboksylowego zadaje się sproszkowanym chloranem lub bromianem sodowym, a następnie wprowadza się odpowiedni chlorowiec w stanie ciekłym lub gazowym.