

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWAURZĄD  
PATENTOWY  
PRL

## OPIS PATENTOWY

63825

Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 07.XI.1967 (P 123 431)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XI.1971

Kl. 12 o, 6

MKP C 07 c, 69/32

CZYTELNIA  
Urzędu Patentowego  
UKD

Współtwórcy wynalazku: Jacek Arct, Zygmunt Eckstein, Krzysztof Majewski

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania monoestrów sacharozy i kwasów  
karboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monoestrów sacharozy i kwasów karboksylowych o ogólnym wzorze  $R_1R_2CHCOOC_{12}H_{21}O_{10}$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają to samo lub różne znaczenie: oznaczają wodór, chlorowec, grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, nasyconą lub nienasyconą zawierającą jedno albo więcej wiązań podwójnych, pierścień benzenowy lub naftalenowy lub ugrupowanie aryloksyalkilowe z pierścieniem benzenowym lub naftalenowym, przy czym pierścień aromatyczny jest ewentualnie podstawiony jedną albo więcej grupami alkilowymi, jednym albo więcej atomami chlorowca, względnie dowolną kombinacją wymienionych podstawników, korzystnie w połączeniach 2,4-, 2,5-, 3,4-, 2,4,5-. Estry te, w zależności od charakteru reszty kwasowej, mają wielorakie zastosowanie. Tak np. estry sacharozy i kwasów tłuszczowych, z uwagi na ich niską toksyczność, znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym jako środki powierzchniowo aktywne, oraz jako substancje ułatwiające zwilżanie powierzchni roślin. Szereg związków biologicznie czynnych, zawierających w swojej strukturze grupę karboksylową, zyskuje nowe, cenne własności po zestryfikowaniu sacharozą.

Stosowane powszechnie do zwalczania chwastów, estry kwasów aryloksyalkanokarboksylowych i niższych alkoholi alifatycznych, ze względu na wysoką prężność par, mogą powodować uszkodzenia kultur roślin wrażliwych, położonych w pobliżu upraw poddanych opryskowi. Wady tej nie posiadają praktycznie nietłoczne estry alkoholi wielowodorotlenowych. Łatwo dostępnym poli-

2

alkoholem do estryfikacji jest sacharoza. Ponadto ester sacharozy i np. kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego (2,4,5-T) jest bardziej selektywnym herbicydem niż wolny kwas lub jego estry z alkoholami jednowodorotlenowymi.

Podobne zjawiska zaobserwowano w przypadku herbicydów pochodnych chlorowanych alifatycznych kwasów karboksylowych.

Dodatkową zaletą stosowania estrów sacharozowych jako herbicydów jest dobra rozpuszczalność tych związków w wodzie. W znacznym stopniu eliminuje to trudności i koszty związane ze sporządzaniem form użytkowych preparatów, a ich powierzchniowa aktywność ułatwia nawilżanie i przenikanie do tkanki roślinnej.

Dotychczas opisane w literaturze sposoby otrzymywania monoestrów sacharozowych kwasów karboksylowych, opierają się niemal wyłącznie na przeestryfikowaniu sacharozą estrów metylowych tych kwasów. Reakcję prowadzi się w rozpuszczalnikach zapewniających homogenność mieszaniny reakcyjnej wobec zasadowych katalizatorów. Sposób ten został dokładnie zbadany i jest stosowany powszechnie przy otrzymywaniu estrów sacharozy i wyższych kwasów tłuszczowych. Metoda ta wymaga jednak wielogodzinnego ogrzewania mieszaniny reakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem oraz stosowania co najmniej dwukrotnego nadmiaru sacharozy.

W niektórych przypadkach (np. przy otrzymywaniu estrów kwasów aryloksyalkanokarboksylowych) otrzymuje się trudną do rozdzielenia mieszaninę, zawierającą 30–40% estru obok nieprzereagowanej sacharozy. Mo-

dyfikacja tej metody w zastosowaniu do estrów sacharozy i kwasów aryloksyalkanokarboksylowych jest przedstawiona w opisie patentowym nr 51349. Pozwala ona uniknąć wad poprzedniej metody. Jednak wprowadza dodatkową trudność jaką jest dwustopniowość syntezy.

Sposób według wynalazku polega na acylowaniu sacharozy równomolowymi ilościami ketenów o wzorze  $R_1R_2C:C:O$ , w których  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenie. Wyjściowe keteny wytwarza się na drodze reakcji chlorku kwasu karboksylowego o wzorze  $R_1R_2CHCOCl$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenie z trzeciorzędową aminą o wzorze  $(R)_3N$ , w którym  $R$  oznacza dowolny alkil, w niskiej temperaturze, optymalnie  $-10 \div 0^\circ C$ .

Po oddzieleniu wytworzonego chlorowodoru aminy, roztwór ketenu wkrapla się do roztworu sacharozy w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak na przykład dwumetyloformamid i stopniowo podnosi temperaturę do  $-5^\circ$ — $100^\circ C$ , korzystnie  $45^\circ C$ . Proces według wynalazku można również prowadzić wytwarzając odpowiedni keten o wyżej podanym wzorze bezpośrednio w roztworze sacharozy, działaniem chlorku kwasowego na mieszaninę sacharozy z aminą w odpowiednim rozpuszczalniku, przy czym, w tym przypadku utrzymywanie niskiej temperatury nie jest konieczne.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. 23,8 g chlorku kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego rozpuszczono w 100 ml dwumetyloformamidu, a następnie w temperaturze  $-5$ — $0^\circ C$  wkraplano 10,1 g trójetiloaminy. Wytrącony chlorowodorek trójetiloaminy odsączono, a czysty przesącz wkroplono do roztworu 32,4 g sacharozy w 150 ml dwumetyloformamidu, utrzymując temperaturę w granicach  $20$ — $25^\circ C$ .

Po wkropleniu roztworu ketenu mieszaninę ogrzewano 2 godziny w temperaturze  $45^\circ C$ . Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałą masę wylano przy energicznym mieszaniu do 1 litra benzenu. Wytrącony osad odsączono i wysuszono w suszarce próżniowej. Produkt otrzymany tym sposobem zawierał 56% 2,4-dwuchlorofenoksyoctanu sacharozy. Otrzymany produkt oczyszczono przez rozpuszczenie w 1 litrze acetonu, odsączenie wydzielonej sacharozy i następne odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymano produkt zawierający 82% monoestru sacharozowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego.

Przykład II. Sposobem jak w przykładzie I, biorąc do reakcji 21,9 g chlorku kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, 10,1 g trójetiloaminy i 32,4 g sacharozy w roztworze dwumetyloformamidu otrzymano produkt zawierający 57% w stanie surowym i 84% po oczyszczeniu przez rozpuszczenie surowego produktu w acetonie 2-metylo-4-chlorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład III. Sposobem jak w przykładzie I, biorąc do reakcji 23,8 g chlorku kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego, 10,1 g trójetiloaminy i 32,4 g sacharozy w roztworze dwumetyloformamidu, otrzymano produkt zawierający odpowiednio 63% i 92% (po oczyszczeniu) 2,5-dwuchlorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład IV. Sposobem jak w przykładzie I, biorąc do reakcji 27,2 g chlorku kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego, 10,1 g trójetiloaminy i 32,4 g sacharozy w roztworze dwumetyloformamidu otrzymano produkt

zawierający odpowiednio 46% i 88% 2,4,5-trójklorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład V. 34,2 g sacharozy i 10,1 g trójetiloaminy, rozpuszczano w 150 ml dwumetyloformamidu, a następnie wkroplono roztwór 23,8 g chlorku kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego w dwumetyloformamidzie, utrzymując temperaturę mieszaniny w czasie wkraplania w granicach  $20$  do  $25^\circ C$ . Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 2 godziny w temperaturze  $50^\circ C$ , następnie ochłodzono i odsączono wydzielony chlorowodorek trójetiloaminy. Po usunięciu osadu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, a pozostałą masę wylano przy energicznym mieszaniu do 1 litra benzenu. Wydzielony osad odsączono i wysuszono w suszarce próżniowej. Otrzymano w ten sposób produkt zawierający 79% 2,4-dwuchlorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład VI. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 219 g chlorku kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego otrzymano produkt zawierający 61% 2-metylo-4-chlorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład VII. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 238 g chlorku kwasu 2,5-dwuchlorofenoksyoctowego, otrzymano produkt zawierający 81%, 2,5-dwuchlorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład VIII. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 238 g chlorku kwasu 3,4-dwuchlorofenoksyoctowego otrzymano produkt zawierający 56% 3,4-dwuchlorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład IX. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 272 g chlorku kwasu 2,4,5-trójklorofenoksyoctowego otrzymano produkt zawierający 64% 2,4,5-trójklorofenoksyoctanu sacharozy.

Przykład X. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 198 g chlorku kwasu 2-metylofenoksy- $\alpha$ -propionowego otrzymano produkt zawierający 59% 2-metylofenoksy- $\alpha$ -propionianu sacharozy.

Przykład XI. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 253 g chlorku kwasu 2,4-dwuchlorofenoksy- $\alpha$ -propionowego, otrzymano produkt zawierający 63% 2,4-dwuchlorofenoksy- $\alpha$ -propionianu sacharozy.

Przykład XII. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 253 g chlorku kwasu 2,5-dwuchlorofenoksy- $\alpha$ -propionowego otrzymano produkt zawierający 57% 2,5-dwuchlorofenoksy- $\alpha$ -propionianu sacharozy.

Przykład XIII. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 286 g chlorku kwasu 2,4,5-trójklorofenoksy- $\alpha$ -propionowego, otrzymano produkt zawierający 63% 2,4,5-trójklorofenoksy- $\alpha$ -propionianu sacharozy.

Przykład XIV. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 171 g sacharozy, 50,5 g trójetiloaminy i 73,5 g chlorku kwasu dwuchlorooctowego otrzymano produkt zawierający 89% dwuchlorooctanu sacharozy.

Przykład XV. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetiloaminy i 303 g chlorku stearoilu, otrzymano produkt zawierający 87% stearynianu sacharozy.

Przykład XVI. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetyloaminy i 300 g chlorku kwasu oleinowego, otrzymano produkt zawierający 85% oleinianu sacharozy.

Przykład XVII. Sposobem jak w przykładzie V, biorąc do reakcji 342 g sacharozy, 101 g trójetyloaminy i 204 g chlorku kwasu  $\alpha$ -naftylooctowego otrzymano produkt zawierający 49%  $\alpha$ -naftylooctanu sacharozy.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monoestrów sacharozy i kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym  $R_1R_2CHCOOC_{12}H_{21}O_{10}$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają to samo lub różne znaczenie i oznaczają wodór, chlorowiec, grupę alkilową o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą jedno albo więcej wiązań podwójnych, pierścień benzenowy lub naftalenowy lub ugru-

powanie aryloksyalkilowe z pierścieniem benzenowym lub naftalenowym, przy czym pierścień aromatyczny jest ewentualnie podstawiony jedną albo więcej grupami alkilowymi, jednym albo więcej atomami chlorowca, względnie dowolną kombinacją wymienionych podstawników, korzystnie w położeniach 2,4-, 2,5-, 3,4-, 2,4,5-, **znamienny tym**, że sacharozę acyluje się ketenem o wzorze  $R_1R_2C:C:O$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenie, wytworzonym przez działanie na chlorek kwasowy o wzorze  $R_1R_2CHCOCl$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenie, trzeciorzędową aminą o wzorze  $(R)_3N$ , w którym  $R$  oznacza dowolny alkil w środowisku rozpuszczalnika organicznego zdolnego do wytworzenia układu jednofazowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do acylowania stosuje się keten wytworzony poza układem reakcyjnym lub w mieszaninie reakcyjnej zawierającej sacharozę.