

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

242218
(11) (B1)

(22) Prihlášené 19 11 84
(21) (PV 8812-84)

(40) Zverejnené 31 08 85

(45) Vydané 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 55/32
C 07 C 53/15

(75)

Autor vynálezu

BEŠKA EMANUEL ing. CSc.; KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy α -brómalkánových alebo α -brómalkándiových kyselín

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy α -brómalkánových alebo α -brómalkándiových kyselín reakciou alkánových alebo alkándiových kyselín s brómom, za prítomnosti oxidačného činidla, ktorým je chlór alebo sulfurylchlorid, pri mol. pomere brómu a oxidačného činidla 1 : 0,9 až 1.

Vynález sa týka spôsobu prípravy α -brómalkánových alebo α -brómalkándiových kyselín reakciou alkánových alebo alkándiových kyselín s brómom za prítomnosti oxidačného činidla ako je chlór alebo sulfurylchlorid. Uvedené zlúčeniny je možné použiť ako medziprodukty pri príprave herbicídov a regulátorov rastu.

V literatúre je popísaná príprava α -brómalkánových kyselín postupom podľa Hella-Volharda-Zelinského, ktorý spočíva v reakcii alkánových kyselín s brómom za prítomnosti halogenidov fosforu [Volhard J.: Ann. **242**, 141 (1887), Ward C. F. J.: Chem. Soc. **121**, 1161 (1922), Marvel C. S.: Org. Syntheses **20**, 106 (1940), Marvel C. S.: Org. Syntheses **21**, 74 (1941), Orton J. K. P.: J Chem. Soc. **123**, 3081 (1923), Gal H.: Ann. **129** 53 (1864)].

Ako katalyzátor bromácie kyseliny octovej bola použitá síra [Genvresse P.: Bull. Soc. Chim. France (3) **7**, 364 (1892)] alebo acetanhydrid a pyridín [Natelson S.: Org. Syntheses, Col. vol. III, 381].

Nižšie alkándiové kyseliny sa brómujú v α polohe ľahko už pri nízkej teplote samotným brómom bez prítomnosti katalyzátorov [Willstätter R.: Ber. **35**, 1375 (1902), Palmer C. S.: Org. Syntheses Col. vol. I., 240 (1932)].

Nevýhodou doteraz známych spôsobov prípravy α -brómalkánových alebo α -brómalkándiových kyselín reakciou alkánových alebo alkándiových kyselín s brómom bola nízka výťažnosť reakcie, pretože z polovice brómu sa vytvára bromvodík.

Teraz sa zistilo, že uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy α -brómalkánových alebo α -brómalkándiových kyselín reakciou alkánových alebo alkándiových kyselín s brómom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že reakcia prebieha za prítomnosti oxidačného činidla, ktorým je chlór alebo sulfurylchlorid vo vzájomnom molárnom pomere brómu a oxidačného činidla 1 : 0,9 až 1.

Z reakcie sa uvoľňuje ako odplyn chlorovodík, resp. zmes chlorovodíka a kyslíčnika siričitého. Plynovou chromatografiou sa zistilo, že chlórsubstituované deriváty kyselín reakciou nevznikajú.

Výhodou uvedeného spôsobu prípravy je skutočnosť, že za prítomnosti oxidačného činidla sa prevedie pri reakcii vznikajúci bromovodík znovu na bróm, ktorý opäť reaguje s alkánovou, resp. alkándiovou kyselinou. Oproti doteraz známym metódam je možné do reakcie použiť polovičné množstvo brómu.

Nasledujúce príklady osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Zmes 400 ml kyseliny octovej, 80 ml acetanhydridu, 0,6 ml pyridínu a 1 ml brómu sa

vyhriala na 100 °C. Po odfarbení brómu sa pod hladinu reakčnej zmesi nadávkovala ekvimolárna zmes 393,4 g brómu a 332 g sulfurylchloridu takou rýchlosťou, aby privádzaný bróm stačil zreagovať. Aby sa do reakčného prostredia vrátila časť bromovodíka strhnutého unikajúcimi plynmi (chlorovodíkom a kyslíčnikom siričitým) súčasne sa do reakčnej zmesi prikvapávala zmes 260 ml kyseliny octovej a 50 ml acetanhydridu. Po ukončení dávkovania reakčných komponentov (3 h) sa reakčná zmes ochladila a po pridaní 30 ml vody sa podrobila vákuovej destilácii.

Destiláciou sa získalo 192,2 g kyseliny brómocetovej v 78,8%-nom výťažku s t. t. 118 stupňov Celzia/4,4 kPa.

Príklad 2

Podľa postupu uvedeného v príklade 1 sa kyselina octová brómovala s tým rozdielom, že namiesto dávkovania ekvimolárnej zmesi brómu a sulfurylchloridu sa dávkovali pod hladinu reakčnej zmesi ekvimolárne množstvá brómu a chlóru. Reakčná zmes sa intenzívne miešala, pričom sa teplota udržiavala na 95 °C. Po ukončení dávkovania sa do reakčnej zmesi pridalo malé množstvo vody.

Destiláciou sa izolovala kyselina brómocetová v 61,1 % výťažku (počítané na použitý bróm).

Príklad 3

Postupom opísaným v príklade 1 sa pripravila kyselina α -brómpropiónová reakciou kyseliny propiónovej s brómom a sulfurylchloridom.

K 150 g kyseliny propiónovej vyhriatej na 120 °C sa pridalo malé množstvo brómu až do jeho odfarbenia. Po ochladení na 100 °C sa pod hladinu reakčnej zmesi zavádzala zmes 124,2 g brómu a 104,9 g sulfurylchloridu. Z reakčného prostredia odchádzajúca zmes plynov obsahujúca malé množstvo brómu a bromovodíka sa protiprúdne skrápala 130 g kyseliny propiónovej. Po ukončení dávkovania sa reakčná zmes vyhrievala ešte 20 minút a podrobila sa rektifikácii. Po oddestilovaní prebytku kyseliny propiónovej pri 118 až 120 °C/5,7 kPa sa destillovala kyselina α -brómpropiónová.

Destiláciou sa získalo 168 g kyseliny α -brómpropiónovej v 70,6 %-nom výťažku o čistote 99,0 %.

Príklad 4

Zmes 35,1 g kyseliny malonovej a 100 ml dietylaminu sa ochladila na 5 °C. Pri tejto teplote sa za chladenia dávkovala zmes 27 g brómu a 23 g sulfurylchloridu.

Po zahutnení a voľnej kryštalizácii sa získalo 52,2 g kyseliny monobrómmalonovej s t. t. 112 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy α -brómalkánových alebo α -brómalkándiových kyselín reakciou alkánových alebo alkándiových kyselín s brómom, vyznačujúci sa tým, že reakcia pre-

bieha za prítomnosti oxidačného činidla, ktorým je chlór alebo sulfurylchlorid vo vzájomnom molárnom pomere brómu a oxidačného činidla 1 : 0,9 až 1.