



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 031

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 37/10

C 07 C 51/363

(21) PV 5587-88.V

(22) Prihlášené 12 08 88

(40) Zverejnené 14 08 89

(45) Vydané 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA,
ĎULÁK KAROL ing., TRNAVA,
KRAUS FRANTIŠEK ing., BRATISLAVA,
MICHÁLEK MILAN ing., MODRA,
PALDAN MILAN ing.,
PAŠKO ŠTEFAN ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových
kyselín

(57) Spôsob prípravy výroby 4-chlór-
-2-metylfenoxyalkánových kyselín chlo-
ráciou 2-metylfenoxyalkánových kyselín
alebo ich sodných a/lebo draselných so-
lí kyselinou chlórnu uvoľňovanou pri-
mo v reakčnom prostredí z roztoku chlór-
nanu sodného organickou a/lebo minerál-
nou kyselinou s následným vyzrážaním
technickej 4-chlór-2-metylfenoxyalká-
novej kyseliny pridaním minerálnej ky-
seliny k reakčnej zmesi. Riešenie je
možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu prípravy 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín chloráciou 2-metylfenoxyalkánových kyselín alebo ich alkalických solí kyselinou chlórnu.

Je známe, že 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny, resp. ich soli, estery, amidy, sú účinné prostriedky v boji proti burinám v obilovinách s podsevom, v lane, na lúkach, pastvinách, v ovocných sadoch a podobne.

Použitie kyseliny chlórnej resp. chlórnanu sodného k príprave 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín je už dlhšiu dobu známe. Tak napríklad je popísaná chlorácia sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny chlórnanom sodným v alkalickom prostredí, pričom tento je potrebné použiť v 200 až 300 %-nom prebytku oproti stechiometricky potrebnému množstvu na dochlórovanie je potrebný až päťhodinový reakčný čas (GB 729 625).

V ďalšom zo známych postupov (FR 1 116 266) sa podčiarkuje nutnosť dodržania konštantného pH 4 až 6, v priebehu chlórácie draselnej alebo sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, čoho sa dosahuje pridávaním alkálie do reakčnej zmesi, alebo súčasným pridávaním kyseliny soľnej a oxidačného činidla do reakčnej zmesi (peroxidu sodného, chlórnanu sodného), pri súčasnom dodržaní pH 4 až 6. Veľkou nevýhodou postupu je ťažká miešateľnosť použitia oxidačných činidiel.

Oproti predchádzajúcim údajom v ďalšom patente (US 2770 651) sa uvádza, že pre chloráciu najvýhodnejší rozsah pH je 7 až 9. Ak je pH vyššie ako 9, chlorácia prebieha veľmi pomaly, pri pH nižšom ako 7 dochádza k tvorbe neželateľných vedľajších produktov. Postup poskytuje však produkt s veľkým podielom nenachlórovanej 2-metylfenoxyoctovej kyseliny a pri izolácii dochádza ku gelovateniu reakčnej zmesi.

Známy je tiež postup, pri ktorom sa z alkalickkej soli 2-metylfenoxyoctová kyselina uvoľní okyselením až na pH 1 a k vzniklej suspenzii 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa pridá roztok chlórnanu sodného a potom sa vyzráža 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina kyselinou chlórvovodíkovou (DE 1 027 680). Veľkou nevýhodou postupu je, že ako vedľajšie produkty vznikajú voľné chlórované krezoly v množstve až 4,5 %, počítané ako 4-chlór-2-metylphenol z obsahu 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

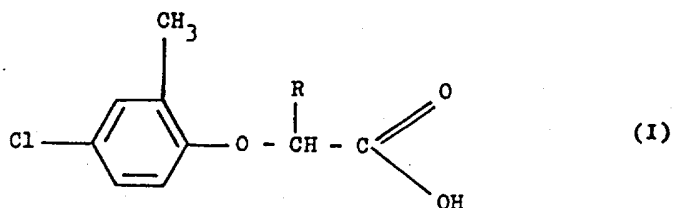
Postup pri ktorom sa k vodnému roztoku sodnej soli 2-metyl-fenoxyoctovej kyseliny najprv pridá roztok chlórnanu sodného, potom minerálna, alebo karboxylová kyselina a na pokon sa 2-metyl-4-chlór-fenoxyoctová kyselina vyzráža vnesením do prebytku vodného roztoku minerálnej kyseliny (CS 179 200), poskytuje síce technickú 4-chlór-2-metylfenoxyoctovú kyselinu v 89,5 až 97,7 %-nej čistote, ale len v 73,7 až 77,1 %-ných výťažkoch.

Chlorácia suspenzie 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny chlórnanom sodným (CS 226 909) a následným vnesením získanej sodnej soli technickej 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny do prebytku minerálnej kyseliny sa podarilo získať technické 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny v 84,5 až 92,1 %-ných výťažkoch.

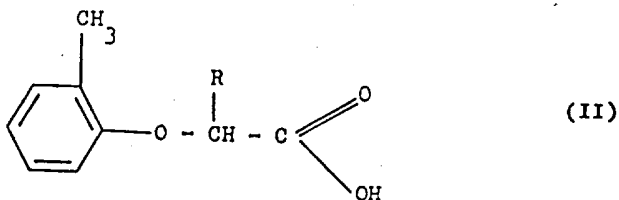
Ani nepretržitý spôsob prípravy sodnej soli 4-chlór-metyl-fenoxyalkánových kyselín /CS AO 226 939/ s nasledujúcim vyzrážaním technického produktu vnesením do prebytku zriedenej minerálnej kyseliny nedovoľuje pripravovať technický produkt pravidelne v čistotách nad 88 %, pri 72,7 až 86,9 %-ných výťažkoch.

Vyššie uvedené údaje dopĺňa postup (CS AO 248 476), ktorého podstata spočíva v tom, že na prípravu zriedenej minerálnej kyseliny, ktorá sa použije pri chlorácii 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa použije matečný roztok minerálnych kyselín zo zrážania technického produktu, ktorým sa riedi koncentrovaná minerálna kyselina na požadovanú koncentráciu. Uvádzané príklady však nedostatočne a nepresne osvetľujú tento spôsob, keď na jednej strane výťažok čakaného produktu prevyšuje teoretickú možnosť a na druhej strane zasa, použité množstvo kyseliny nemôže postačovať k vyzrážaniu uvádzaného množstva technickej 2-metyl-4-chlór-fenoxyoctovej kyseliny.

Teraz sa zistilo, že 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny všeobecného vzorca I



v ktorom R znamená vodík alebo CH_3 - skupinu, alebo ich sodné a/lebo draselné soli je možné pripraviť vo vysokých čistotách a výťažkoch chloráciou 2-metylfenoxyalkánových kyselín všeobecného vzorca II



v ktorom R má už uvedený význam, kyselinou chlórnu podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že k chlorácii potrebná kyselina chlórna sa uvoľní priamo v reakčnom prostredí z roztoku chlórnanu sodného pôsobením organickej a/lebo minerálnej kyseliny s hodnotou pKa nižšou ako 7 a 4-chlór-2-metylfenoxy alkánová kyselina sa vyzráža okselením výslednej reakčnej zmesi minerálnou kyselinou na pH 1 až 2 a izoluje sa z nej známym spôsobom.

Zistilo sa tiež, že je výhodné použiť na uvoľnenie kyseliny chlórnej z vodného roztoku chlórnanu sodného v reakčnej zmesi ako organickú kyselinu minerálnu alebo organickú kyselinu vopred vyzrážanú 2-metylfenoxyalkánovú kyselinu všeobecného vzorca II, v ktorom R má už uvedený význam, ktorá je nepatrne rozpustná v reakčnej zmesi a má pKa hodnotu dostatočne nízku na to, aby mohla z roztoku chlórnanu sodného uvoľňovať kyselinu chlórnu. Zrážanie východiskovej 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny sa uskutočňuje tak, aby pH reakčnej zmesi bolo nad 4, čím sa zabráni vzniku chlórovaných krezelov v produkte.

kyselina chlórna sa môže uvoľniť z roztoku chlórnanu sodného aj tým spôsobom, že sa do reakčného prostredia súčasne dávkuje organická a/lebo minerálna kyselina chlórnanu sodného tak, aby pH reakčnej zmesi počas dávkovania oboch zložiek bolo nad 4.

Kyslý matečný roztok z izolácie 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny sa môže použiť na riedenie východiskového roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny.

Zrážanie 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny minerálnou kyselinou sa musí uskutočňovať postupne, za intenzívneho miešania reakčnej zmesi, pričom množstvo do reakčnej zmesi pridanej minerálnej kyseliny v molekvivalentoch musí byť vyššie ako suma molov sodnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny a chlórnanu sodného.

Izolácia technickej 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny pred ďalším spracovaním sa môže uskutočniť filtráciou, zahustením hydrocyklónmi, oddelením vo forme taveniny zo suspenzie alebo filtračného koláča a podobne. Nasledujúce príklady osvetľujú, ale v ničom neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

K 330,0 g 14,25 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa pridalo 330 cm³ vody a za intenzívneho miešania sa z roztoku pomocou 28,0 g kyseliny chlór vodíkovej 31,62 %-nej vyzrážala 2-metylfenoxyoctová kyselina. K vzniklej suspenzii sa potom v priebehu 18 min. postupne vneslo 230,0 g 12,95 %-ného roztoku chlórnanu sodného, pri teplote maximálne 24 °C. Mierou akou sa pridával roztok chlórnanu sodného suspenzia predchádzala do roztoku. K získanému roztoku sa potom, opäť za intenzívneho miešania, v priebehu 13 min. pridalo 259 g 6 %-nej kyseliny chlór vodíkovej, čím sa dosiahlo pH reakčnej zmesi 1-2 a z roztoku sa vyzrážala techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina, ktorá sa odfiltrovala, premyla so 150 cm³ vody a vysušila. Získalo sa 53,9 g produktu, ktorý obsahoval 1,5 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,9 % 2-metyl-6-chlór-fenoxyoctovej kyseliny a 82,8 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny - suma fenoxyoctových kyselín bola 92,2 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich bol 89,8 %-ný, čo odpovedá 89,0 %-nému výťažku počítané na sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 2

K 672 g 7 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa za intenzívneho miešania, v priebehu 45 min. pridalo 238,0 g 12,5 %-ného roztoku chlórnanu sodného a 146,0 g 6 %-nej kyseliny chlór vodíkovej, pri teplote reakčnej zmesi 17 ° až 22 °C. Po vydávkovaní oboch roztokov sa k reakčnej zmesi v priebehu 20 min. pridalo ešte 262,0 g 6 %-nej kyseliny chlór vodíkovej. Vyzrážaná techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina sa potom odfiltrovala, premyla s 150 cm³ vody a vysušila. Získalo sa 52,5 g produktu, ktorý obsahoval 0,5 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,1 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 85,2 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny. Suma fenoxyoctových kyselín bola 92,8 %, podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich bol 92,1 %-ný, čo odpovedá 89,2 %-nému výťažku 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny počítané na východiskovú sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 3

K 588,0 g 8 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa za miešania pridalo 54,7 g 14 %-nej kyseliny chlór vodíkovej, čím sa vytvorila suspenzia 2-metylfenoxyoctovej kyseliny ku ktorej sa za intenzívneho miešania, v priebehu 30 min., pri teplote 18 °C - 22 °C pridalo 271,0 g 11 %-ného roztoku chlórnanu sodného. Po pridaní chlórnanu sodného sa k reakčnej zmesi, v priebehu 30 min. pridalo ešte 120,0 g 14 %-nej kyseliny chlór vodíkovej, čo viedlo k vyzrážaniu techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, ktorá sa odfiltrovala, premyla s 100 cm³ vody a vysušila. Získalo sa 52,2 g produktu, ktorý obsahoval 2,3 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 8,7 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 84,4 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny. Suma fenoxyoctových kyselín robila 95,5 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich bol 88,5 %-ný, čo odpovedá 87,8 %-nému výťažku počítané na sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 4

K 588,0 g 8 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa za miešania pridalo 62,5 g 14 %-nej kyseliny chlór vodíkovej a za intenzívneho miešania sa k vytvorenej suspenzii pridalo v priebehu 40 min., pri teplote 15 °C až 20 °C, 256,5 g 11,61 %-ného roztoku chlórnanu sodného a potom ešte 118,0 g 14 %-nej kyseliny chlór vodíkovej v priebehu 16 min. Vyzrážaná techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina sa potom odfiltrovala, premyla s 250 cm³ vody a vysušila. Získalo sa 54,7 g produktu ktorý obsahoval 0,7 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,6 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 76,8 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny. Suma fenoxyoctových kyselín robila 85,1 % a podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nej robil 90,3 %, čo odpovedalo 83,8 %-nému výťažku 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, počítané na sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 5

K 276,0 g 17,1 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa pridalo 360 cm³ vody, 28,4 g 31,62 %-nej kyseliny chlór vodíkovej a za intenzívneho miešania sa k zmesi v priebehu 50 min. pri teplote 18 ° až 24 °C pridalo 237,0 g 12,6 %-ného roztoku chlórnanu sodného. Potom sa k reakčnému roztoku pridalo v priebehu 30 min. ešte 133,0 g 11,6 %-nej kyseliny chlór vodíkovej. Vyzrážaná techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina sa odfiltrovala a premyla so 150 cm³ vody.

V nasledujúcom pokuse sa potom k 276,0 g 17,1 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny pridalo 360 cm³ matečného roztoku z filtrácie techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny chlór vodíkovej. K takto vzniklej suspenzii 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa za rovnakých podmienok ako vyššie pridalo 237,0 g 12,6 %-ného roztoku chlórnanu sodného a potom 133,0 g 11,6 %-nej kyseliny chlór vodíkovej. Vyzrážaná techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina sa opäť odfiltrovala, premyla so 150 cm³ vody a celý proces prípravy sa zopakoval ešte 3 krát. Dovŕdne z 5 pokusov prípravy sa získalo 364,4 g filtračného koláča, ktorý sa pri 100 ° až 110 °C, nechal sa po oddelení vodnej a vrstvy taveniny techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny stuhnúť, čo umožnilo od stuhnutej taveniny zliať 86,5 g vodnej vrstvy. Stuhnutá tavenina sa ešte raz rozstavila a zbavila sa takto posledných podielov vodnej vrstvy. Po opätovnom ochladení a vytuhnutí sme získali 261,0 g produktu ktorý obsahoval 0,8 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,2 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 82,8 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny. Suma fenoxycetových kyselín bola 90,8 %, podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nich bol 91,2 %, čo odpovedá 86,2 %-nému výťažku počítané na východiskovú sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 6

K 630,0 g 7,47 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa pridalo 15,0 g kyseliny octovej a za intenzívneho miešania vzniklej suspenzie sa k nej pridalo 250,0 g 11,93 %-ného roztoku chlórnanu sodného, v priebehu 56 min. pri teplote 17 ° až 20 °C. Po pridaní chlórnanu sodného sa k reakčnému roztoku kyseliny chlór vodíkovej, v priebehu 23 min. Vyzrážaný produkt sa odfiltroval, premyl sa 150 cm³ vody a vysušil. Získalo sa 53,6 g produktu ktorý obsahoval 0,7 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 6,8 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 82,8 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, čo odpovedá 86,8 %-nému výťažku 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny počítané na východiskovú sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 7

K 758,0 g 7,2 %-nému vodnému roztoku draselnej soli 2-/2-metylfenoxy/propionovej kyseliny sa pridalo 139,0 g 6,3 %-nej kyseliny chlór vodíkovej a za intenzívneho miešania sa k vzniklej suspenzii pridalo, v priebehu 30 min., pri teplote neprevyšujúcej 25 °C, 242,0 g 12,3 %-ného vodného roztoku chlórnanu sodného. Po jeho pridaní sa za rovnakých podmienok vnieslo k reakčnej zmesi ešte 266,0 g 6,3 %-nej kyseliny chlór vodíkovej. Vyzrážaný technický produkt sa odfiltroval, premyl a vysušil. Získalo sa 57,7 g produktu ktorý obsahoval 1,8 % 2-/2-metylfenoxy/propionovej kyseliny, 6,2 % 2-/6-chlór-2-metylfenoxy/propionovej kyseliny, 82,1 % 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propionovej kyseliny. Suma fenoxycetových kyselín bola 90,1 %, podiel 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propionovej kyseliny z nej bol 91,1 %-ný. Výťažok 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propionovej kyseliny bol 88,3 %-ný, počítané na východiskovú draselnú soľ 2-/2-metylfenoxy/propionovej kyseliny.

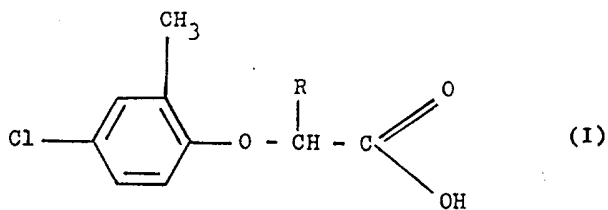
Príklad 8

K 653,5 g 7,2 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa pridalo 105,0 g 11,2 %-nej kyseliny sírovej a za miešania suspenzie sa pridalo v priebehu 40 min., pri teplote max. 25 °C, 238,0 g 12,4 %-ného vodného roztoku chlórnanu sodného. Po jeho pridaní sa k získanému roztoku v priebehu 30 min. pridalo 201,5 g 11,2 %-nej kyseliny sírovej, čo viedlo k vyzrážaniu techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny,

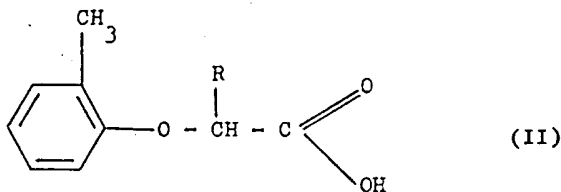
ktorá sa odfiltrovala, premyla so 150 cm³ vody a vysušila. Získalo sa 52,8 g produktu ktorý obsahoval 2,1 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,2 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 84,1 % 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny. Suma fenoxyoctových kyselín v produkte bola 93,4 %-ná, podiel 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny z nej bol 90,0 %-ný. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny bol 88,5 %-ný, počítané na východiskovú sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

S p ŕ o s o b p r í p r a v y 4 - c h l ó r - 2 - m e t y l f e n o x y a l k á n o v ý c h k y s e l í n v š e o b e c n é h o v z o r c a I



v ktorom R znamená vodík alebo CH₃ - skupinu,
chloráciou 2-metylfenoxyalkánových kyselín všeobecného vzorca II



v ktorom R má už uvedený význam,
alebo ich sodných alebo draselných solí kyselinou chlórnu, vyznačujúci sa tým, že kyselina chlórna sa uvoľňuje priamo v reakčnom prostredí z roztoku chlórnanu sodného organickou alebo minerálnou kyselinou s hodnotou pKa nižšou ako 7 a 4-chlór-2-metylfenoxyalkánová kyselina sa vyzráža okyslením výslednej reakčnej zmesi minerálnou kyselinou na pH 1 až 2 a izoluje sa z nej známym spôsobom.