

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47958

Kl. 12 o, 11
Kl. internat. C 07 c

Zygmunt Eckstein

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania estrów metylowych kwasów chloro-i (lub) bromoaryloksyalkanokarboksylowych

Patent trwa od dnia 21 lutego 1962 r.

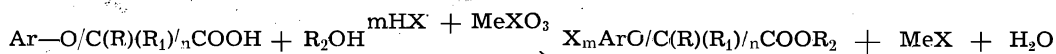
Estry kwasów aryloksyalkanokarboksylowych o budowie odpowiadającej ogólnemu wzorowi $Ar-O-C(R)(R_1)_nCOOR_2$, w którym Ar oznacza pierścień benzenowy, naftalenowy, antracenowy, acenaftenowy, cykloalkenyłowy lub heterocykliczny, R i R_1 oznaczają wodór, resztę alkilową lub cykloalkilową, a R_2 oznacza resztę alkilową, cykloalkilową, aralkilową lub aryłową, są powszechnie znane i stosowane jako wartościowe pestycydy. Cechą charakterystyczną tej grupy związków organicznych, wymaganej dla istnienia wysokiej aktywności biologicznej, jest obecność w grupie aryłowej jednego lub więcej atomów chloru i (lub) bromu.

Te pochodne chlorowe lub bromowe mają szerokie praktyczne zastosowanie jako chemiczne środki chwastobójcze, substancje wzrostowe, grzybobójcze, roztaczobójcze i inne pestycydy. Aktywność pestycydów pochodnych kwasów chloro- lub bromoaryloksyalkanokarboksylowych silnie wzrasta wówczas gdy, w przypadku obecności w ich cząsteczce odpo-

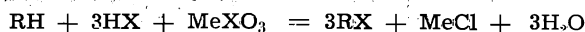
wiedniej ilości atomów chlorowca, stosuje się je w postaci hydroksyamidów (kwasów hydroksamowych) lub hydrazydów, a zwłaszcza w postaci estrów z alkoholami lub fenolami.

Dotychczas znane w literaturze fachowej metody otrzymywania pochodnych estrowych związków o budowie ogólnej odpowiadającej wyżej podanemu wzorowi, polegają na reakcji odpowiednich kwasów karboksylowych z alkoholami wobec czynników wiążących wodę lub ją usuwających w postaci azeotropu. Inne sposoby syntezy estrów polegają na reakcji chlorków kwasowych ze związkami posiadającymi grupę hydroksylową lub na działaniu siarczanów alkilowych lub chlorowcoalkanów na odpowiednie sole kwasów chloro- lub bromoaryloksyalkanokarboksylowych. W warunkach laboratoryjnych są też stosowane metody otrzymywania estrów polegające na reakcji fenoli z estrami dwuazokwasów lub fenolanów z chlorowcopochodnymi kwasów alkanokarboksylowych stosowanych w postaci estrów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estrów metylowych, polegający na równoczesnej reakcji chlorowania lub bromowania kwasów aryloksyalkanokarboksylowych



w którym $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, a $\text{X} = \text{Cl, Br}$. Chlor lub brom *in statu nascendi* jest wywiązywany w środowisku reakcyjnym, przez działanie chloranów lub bromianów metali ziem alkalicznych lub alkalicznych rozpuszczalnych w wodzie na kwas chloro- lub bromowodorowy. Reakcja równoczesnego oksydacyjnego chlorowania i estryfikacji przebiega bardzo



Otrzymane tym sposobem estry metylowe kwasów chloro- lub bromoaryloksyalkanokarboksylowych są dostatecznie czyste i aktywne biologicznie i mogą być zastosowane jako środki chwastobójcze. Poddane hydrolizie alkalicznej, za pomocą wodnych roztworów wodorotlenków alkalicznych lub ziem alkalicznych, dają odpowiednie sole kwasów chlorowcoaryloksyalkanokarboksylowych. Przy odpowiednim doborze reagentów i przeprowadzeniu hydrolizy w roztworze wodnoalkoholowym można otrzymać sole, w stanie suchym. Ich wodne roztwory wykazują działanie chwastobójcze w niczym nie ustępujące właściwościom soli odpowiednich kwasów otrzymywanych przez ich zobojętnienie. Dzięki tym właściwościom sole te mogą być zastosowane bezpośrednio w rolnictwie do zwalczania uciążliwej roślinności.

Opisany powyżej nowy sposób otrzymywania estrów metylowych kwasów chloro- lub bromoaryloksyalkanokarboksylowych metodą oksydacyjnego chlorowcowania pozwala na uniknięcie w technologii pestycydów, a zwłaszcza chemicznych środków chwastobójczych, produkcji chlorowanych fenoli. Te ostatnie jak wiadomo są konieczne w obecnie stosowanych metodach i stanowią uciążliwy produkt z uwagi na swój zapach, właściwości żrące itd.

W przypadkach gdy proces estryfikacji jest prowadzony z równoczesnym wprowadzeniem większej ilości atomów chloru lub bromu do cząsteczki, można stosować odpowiednie katalizatory chlorowcowania jak np. jod metaliczny lub jego związki z chlorem lub bromem, żelazo metaliczne i jego sole, chlorek antymonu i inne. Dodatek katalizatora zwykle przyspiesza reakcję chlorowcowania oksydacyjnego i proces estryfikacji.

w roztworze metanolu za pomocą chloru lub bromu *in statu nascendi*. Przebieg tej reakcji, która zachodzi też w obecności wody, można przedstawić ogólnym równaniem:

szybko i z wysoką wydajnością. Stwierdzono ponadto, że w przypadku użycia nadmiaru alkoholu jako rozpuszczalnika, można go regenerować przez destylację i zwracać do reakcji. Stosowany w reakcji kwas chloro- lub bromowodorowy może być użyty w nadmiarze lub w ilości stechiometrycznej zgodnie z ogólnym równaniem:

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Do roztworu 50 g kwasu 2-metylofenoksyoctowego w 300 ml metanolu dodano 64 ml stężonego kwasu solnego i po ogrzewaniu do temperatury 45°C wkroplono roztwór 10,8 g chloranu sodowego w 20 ml wody tak szybko, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 45–50°C. Po skończonym dodawaniu utleniacza oddestylowano alkohol metylowy, a pozostałość rozpuszczono w wodzie i ester ekstrahowano organicznym rozpuszczalnikiem, a następnie po osuszeniu wyciągu destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 36,5 g (56,5% wydajności teoretycznej) estru metylowego kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego o temperaturze wrzenia 129–132°C przy 4 mm Hg. Ester ten hydrolizowany wodnym roztworem wodorotlenku sodowego daje po wykwaszeniu kwasem mineralnym kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy o temperaturze topnienia 115–118°C. Zmieszany z kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym, przyrządzonym oddzielnie w wyniku reakcji 4-chloro-2-metylofenolu z chloroocetanem sodowym, nie wykazuje obniżenia temperatury topnienia.

Przykład II. W sposobie jak wyżej opisanym zastosowano dodatek 38,4 ml stężonego kwasu solnego. Otrzymano 36,5 g (56,5% wydajności teoretycznej) estru metylowego kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego o temperaturze wrzenia 126–127°C przy 3 mm Hg.

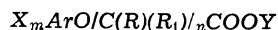
Przykład III. W sposobie wyżej opisanym prowadzono reakcje utrzymując mieszaninę reakcyjną w zakresie temperatur 10–50°C w czasie dodawania utleniacza. Po oddestylowaniu metanolu do pozostałości destylacyjnej

Przykład X. Roztwór 50 g kwasu 2-etylofenoksyoctowego i 35,7 ml stężonego kwasu solnego w 378,0 ml metanolu, chlorowano wodnym roztworem 10,4 g chloranu sodowego w 19 ml wody. Po przerobieniu mieszaniny reakcyjnej w sposób podany dla przykładu I, otrzymano 38 g (59,7% wydajności teoretycznej) estru metylowego kwasu 4-chloro-2-etylofenoksyoctowego o temperaturze wrzenia 138–144°C przy 5 mm Hg.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów metylowych kwasów chloro- i (lub) bromoaryloksyalkanokarboksylowych, stosowanych jako pestycydy, o wzorze ogólnym $ArO/C(R)(R_1)_nCOOCH_3$, w którym Ar oznacza chlorowaną i (lub) bromowaną resztę benzenową, naftalenową, antracenową; R oraz R_1 oznaczają wodór, chlorowec

lub resztę alkilową i cykloalkilową; $n=1, 3, 5, 7$, zastrzeżenie, że odpowiednie kwasy aryloksyalkanokarboksylowe w roztworze metanolu poddaje się działaniu chloru lub bromu *in statu nascendi* wywiązywanego w środowisku reakcyjnym działaniem czynników utleniających na kwas chlorowodorowy lub bromowodorowy i otrzymane estry ewentualnie poddaje się kwaśnej lub alkalicznej hydrolizie, w celu otrzymania kwasów chloro- lub bromoaryloksyalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym:



w którym Ar , R , R_1 i n mają wyżej podane znaczenie, X oznacza atom chloru i (lub) bromu, m jest liczbą całkowitą: 1–4, a $Y=H$ lub atom metalu.

Zygmunt Eckstein

