

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45489

Kl. 12 o, 11

Bogdan Liberek

Gdańsk, Polska

Gotfryd Kupryszewski

Sopot, Polska

Wiesław Wojnowski

Gdynia, Polska

Sposób wytwarzania estrów fenylowych i tiofenylowych kwasu 2, 4-dwuchlorofenoksyoctowego

Patent trwa od dnia 15 lipca 1960 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania estrów fenylowych i tiofenylowych kwasu 2, 4-dwuchlorofenoksyoctowego o wzorach 1 i 2 w których Ar oznacza resztę arylową.

Estry te wykazują silne działanie chwastobójcze podobne do działania kwasu 2, 4-dwuchlorofenoksyoctowego (2,4-D), jednak ze względu na lepszą zdolność przenikania do tkanek roślinnych są one bardziej aktywne. W porównaniu z estrami alkilowymi estry fenylove i tiofenylove wykazują znacznie mniejszą lotność w związku z czym podczas stosowania ich mniejsze jest niebezpieczeństwo zniszczenia sąsiednich upraw, nie traktowanych środkami chwastobójczymi.

Wszystkie znane dotychczas związki tej grupy otrzymano przeważnie działaniem chlorku

kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego na odpowiednie fenole lub ich sole sodowe (C. R. Wagner, C. L. Hamner, H. M. Sell, J. Am. Chem. Soc., 75, 4861 (1954); M. L. Kalinowski, L. W. Kalinowski, J. Am. Chem. Soc., 70, 1970 (1948)). Są to metody dwustopniowe wymagające uprzedniego otrzymania chlorku kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego oraz niekiedy soli sodowej odpowiedniego fenolu. Stwarza to dodatkowe trudności i obniża wydajność.

Według wynalazku synteza estrów fenylo-
wych i tiofenylo-
wych kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego jest procesem jednostopniowym, nie wymagającym wyodrębniania produktów pośrednich takich jak chlorek kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego czy też sól sodowa fenolu. Poza tym reakcja przebiega w tempera-

turze pokojowej lub obniżonej do około 0°C, co ma szczególne znaczenie podczas przeprowadzania procesu na skalę przemysłową.

Reakcję estryfikacji prowadzi się w ten sposób, iż na roztwór kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego i odpowiedniego fenolu lub tiofenolu w aminie trzeciorzędowej, takiej jak np. pirydyna, działa się chlorkiem kwasowym, takim jak np. tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu, pięciochlorek fosforu czy też benzenosulfochlorek, lub roztworem chloru kwasowego w rozpuszczalniku organicznym. Można także stosować roztwory lub zawiesiny soli kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego i odpowiedniego fenolu lub tiofenolu z aminami trzeciorzędowymi w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak np. czterohydrofuran. Sposób ten pozwala na otrzymanie z większymi, bo dochodzącymi do 90% wydajnościami szeregu estrów znanych i opisanych w literaturze, jak np. estru fenyłowego opisanego przez C. M. Hill, M. B. Towns i G. Senter (J. Am. Chem. Soc., 71, 257 (1949) oraz estrów 2,4-dwuchlorofenyłowego i tiofenyłowego, opisanych przez poprzednio podanych autorów. Otrzymano również z wydajnościami bliskimi 90% szereg estrów kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego do tej pory nie opisanych, jak np. ester 2-chlorofenyłowy, o temperaturze topnienia 76—78°C, 4-chlorofenyłowy, o temperaturze topnienia 104—105°C, 2,4,6-trójklorofenyłowy, o temperaturze topnienia 137—138°C, pięciochlorofenyłowy, o temperaturze topnienia 196—198°C, pięciochlorotiofenyłowy o temperaturze topnienia 169—171°C.

Przykład. 1 mol kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego i około 1,1 mola odpowiedniego fenolu lub tiofenolu rozpuszcza się w pirydynie. Do uzyskanego roztworu wlewa się z jednoczesnym mieszaniem i chłodzeniem roztwór około 1 mola tlenochloru fosforu w chloru metylenu. W zależności od związku, reakcja jest zakończona po upływie 0,5 — 3 godzin. Następnie mieszaninę reagującą wylewa się do wody z lodem, wydzielają się wówczas odpowiednie estry kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego, które po odsączeniu i wysuszeniu mogą być stosowane jako środki chwastobójcze.

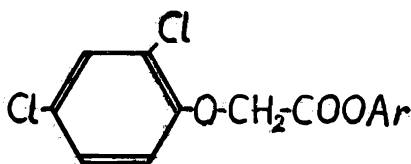
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów fenyłowych lub tiofenyłowych kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego o wzorach ogólnych 1 lub 2 w których Ar oznacza resztę aryłową, znamienny tym, że na roztwór kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego i odpowiedniego fenolu lub tiofenolu w aminie trzeciorzędowej lub też na roztwór albo zawiesinę ich soli z aminami trzeciorzędowymi w rozpuszczalniku organicznym, działa się chlorkiem kwasowym lub roztworem chloru kwasowego w rozpuszczalniku organicznym, w temperaturze pokojowej lub obniżonej do około 0°C.

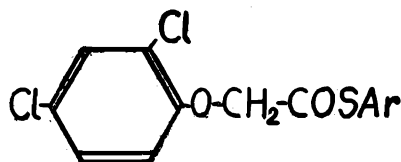
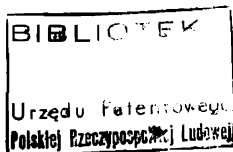
Bogdan Liberek

Gotfryd Kupryszewski

Wiesław Wojnowski



Wzór 1



Wzór 2