



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 889657

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 14.06.78 (21) 2646265/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.12.81. Бюллетень № 46

Дата опубликования описания 15.12.81

(51) М. Кл.³

С 07 С 69/63
С 07 С 67/00

(53) УДК 547.292.0
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

М.А. Марданов, М.С. Бакиров, Ш.А. Мамедов,
И.Л. Низкер, В.С. Ахмедов, Р.Ш. Свердлов,
А.И. Мустафаев, Э.С. Рагимов и А.С. Гайсин

(71) Заявители

Ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимических
процессов им. акад. Ю.Г. Мамадалиева и Производственное
объединение "Сумгаитхимпром"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОГО
ЭФИРА 2-ОКСИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ ФРАКЦИИ C_5-C_6

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения смешанных сложных эфиров этиленгликоля, в частности 2,4-дихлорфеноксиуксусному эфиру 2-оксиэтиловых эфиров синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 обладающих свойствами эффективных пестицидов.

Известен способ получения 2,4-дихлорфеноксиуксусного эфира 2-оксиэтиловых эфиров алифатических кислот путем взаимодействия 2-хлорэтилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) с солями алифатических карбоновых кислот при 130-150°C с последующим выделением целевого продукта [1].

Недостатком этого способа является то, что выход целевых эфиров составляет не более 48%. При этом безвозвратно теряется не менее 60% исходной кислоты 2,4-Д, причем ликвидация отходов, превышающих по объему выход целевого продукта, весьма обременительна, в связи с чем способ не рекомендован для производства.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения 2,4-дихлорфеноксиуксусного эфира 2-оксиэтиловых эфиров синтетических жирных кис-

лот фракции C_5-C_6 путем этерификации этиленхлоргидрина синтетическими жирными кислотами C_5-C_6 в среде бензола в присутствии каталитических количеств серной кислоты с последующей обработкой полученных β -хлорэтиловых синтетических жирных кислот (СЖК) C_5-C_6 калиевой солью 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и выделением целевого продукта [2].

Недостатками этого метода являются относительно высокий выход целевых эфиров, не превышающий 77%; многостадийность и длительность процесса получения. Только третья стадия процесса продолжается 15 ч, значительное время также требуется для отгонки растворителя до 110°C, применяемого в первой стадии при получении β -хлорэтилового эфира СЖК, и для отгонки растворителя с последующей вакуумной перегонкой конечного продукта. Кроме того, вакуумная перегонка конечных эфиров при 200-225°C при 5 мм рт.ст. остаточного давления в производственных условиях трудно осуществима и приводит к значительной деструкции целевого продукта и появлению большого количества отходов, утилизации которых представ-

ляет собой серьезную проблему. При синтезе через 2-4Д и β -хлорэтиловый эфир СЖК получается реакционная масса, обладающая высокой вязкостью, что затрудняет отделение хлористого калия, отделение которого промывкой связано со значительными потерями, что удорожает производство и затрудняет проблему охраны окружающей среды. При первой стадии синтезе β -хлорэтиловых эфиров авторы предлагают применять в качестве катализатора серную кислоту, применение которой усложняет процесс синтеза, так как для работы в промышленных условиях требуется применение дефицитных легированных сталей, а также возникает проблема нейтрализации серной кислоты после завершения реакции. Кроме того, на всех стадиях синтеза в указанной работе образуется значительное количество отходов (отогнанный бензол, серная кислота, загрязненный хлористый калий, легкие фракции и кубовые остатки от вакуумной перегонки, промывные воды, содержащие значительное количество оргтехники), что создает серьезные затруднения, связанные с утилизацией этих отходов.

Цель изобретения - увеличение выхода целевого продукта, сокращение продолжительности процесса и упрощение технологии.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения 2,4-дихлорфеноксиуксусного эфира 2-оксиэтиловых эфиров синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 на основе синтетических жирных кислот, этиленхлоргидрина и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, ксилольный раствор синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 подвергают нейтрализации эквивалентным количеством водного раствора едкого калия, обработке полученных солей этиленхлоргидрином при 100-150°C с последующим взаимодействием полученного 2-оксиэтилового эфира синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 с 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой.

Пример 1. Первая стадия. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и водоотделителем с обратным холодильником, помещают 129 г (1,16 моль) синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 (СЖК C_5-C_6) и 118 г ксилола. Нагревают смесь до 125°C и при этой температуре за 1,5-2,0 ч добавляют, по каплям 132 г (1,16 моль) 49-ного раствора едкого калия. При этом за 2,5-3,0 ч выделяется 88 мл воды. Проба реакционной массы имеет слабощелочную реакцию по фенолфталеину. После прекращения выделения воды подают 232 г 50%-ного ксилольного раствора 2-оксиэтилового эфира СЖК

C_5-C_6 , что приводит к гомогенизации реакционной массы, и начинают подачу этиленхлоргидрина, повышая к концу подачи этиленхлоргидрина температуру в колбе 130-136°C. При подаче этиленхлоргидрина происходит реакция этерификации и образуется осадок хлористого калия.

Реакционную массу анализируют на кислотность и на содержание мыла (калиевых солей СЖК). При достижении кислотного числа 2 и отсутствия мыла, корректируемого подачей этиленхлоргидрина, охлажденную до комнатной температуры реакционную массу фильтруют через бумажный фильтр на воронке Бюнкера при остаточном давлении 100-150 мм рт.ст. Осадок хлористого калия промывают 62 г ксилола. Вес осадка хлористого калия на фильтре 89 г (по теории 86,5 г). После сушки до постоянного веса при 150°C (вес хлористого калия 86,5 г) собрано 1,8 г ксилола. Осадок представляет собой белый тонкодисперсный порошок.

Фильтрат представляет собой 50%-ный раствор 2-оксиэтилового эфира СЖК C_5-C_6 , который без дальнейшей обработки применяется на следующей стадии синтеза. Выход фильтрата 588 г, в том числе 100%-ного оксиэфира 294 г, что составляет 99% от теории. Полученный 2-оксиэфир делят на 2 части: 354 г направляют на вторую стадию синтеза, а 232 г используют в качестве растворителя в повторном синтезе 2-оксиэфира СЖК.

Вторая стадия. В колбу помещают 221 г (1 моль) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 354 г 50%-ного раствора 2-оксиэфира СЖК (1,14 моль), полученного в первой стадии. Реакционную смесь нагревают при перемешивании при 140-145°C 2,5-3,0 ч. За это время выделяется 18 мл воды. Затем 2,5 ч отгоняют ксилол при 150-156°C. Отогнано 144 г ксилола.

Охлажденную реакционную массу анализируют на кислотное число. Кислотное число 6,2. Степень превращения кислоты 2,4-Д в эфир 97%. Получено 408 г концентрата, содержащего 86,0% 2,4-дихлорфеноксиуксусного эфира 2-оксиэтиловых эфиров синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 , что в пересчете на 2,4-Д кислоту составляет 54%.

Первая стадия.

Пример 2. В реакционную колбу по примеру 1 помещают 112 г (1,0 моль) синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 (СЖК C_5-C_6) и 100 г ксилола. Нагревают смесь до 125°C и при этой температуре за 2 ч подают по каплям 114 г (1,0 моль) 49%-ного раствора едкого калия. При этом за 2,5 ч выделяется 76 мл воды. После выделения воды добавляют 200 г 50%-ного ксилольного раствора 2-окси-

этилового эфира СЖК и получают гомогенный раствор калиевой соли СЖК C_5-C_6 .

К реакционной массе при $100^\circ C$ добавляют по каплям за 2 ч 94 г (1,6 моль) этиленхлоргидрина. При этой температуре перемешивание продолжают 19 ч. Анализ реакционной массы показывает, что выход 2-оксиэтилового эфира СЖК 57%.

Пример 3. К раствору калиевой соли СЖК, полученному аналогично примеру 2 из 112 г (1,0 моль) СЖК, добавляют при $100^\circ C$ 121 г (1,5 моль) этиленхлоргидрина. После 26-часового перемешивания при $100^\circ C$ анализ реакционной массы показал, что выход 2-оксиэтилового эфира составляет 68% от теории.

Пример 4. К раствору калиевой соли СЖК, полученному аналогично примеру 2 из 112 г (1,0 моль) СЖК, добавляют по каплям при $110^\circ C$ 121 г (1,5 моль) этиленхлоргидрина. После 16-часового перемешивания при $110^\circ C$ анализ реакционной массы показал, что выход целевого 2-оксиэтилового эфира СЖК составляет 73%.

Пример 5. К раствору калиевой соли СЖК, полученному аналогично примеру 2 из 112 г (1,0 моль) СЖК, при $120^\circ C$ добавляют по каплям 121 г (1,5 моль) этиленхлоргидрина. После 10-часового перемешивания при этой температуре анализом реакционной смеси показано, что выход 2-оксиэтилового эфира СЖК составляет 87%.

Вторая стадия.

Пример 6. В реакционную колбу помещают 111 г (0,5 моль) 2,4-Д кислоты и 234 г (0,75 моль) 50%-ного ксилольного раствора 2-оксиэфира СЖК, полученного в первой стадии. Мольное соотношение 2,4-Д кислоты к 2-оксиэфиру СЖК составляет 1:1,5. При $100^\circ C$ реакционную смесь перемешивают 22 ч. За это время выделяется 4 мл воды. Анализ реакционной смеси показал, что степень превращения 2,4-Д кислоты в эфир составляет 53%.

Пример 7. В реакционную колбу помещают 111 г (0,5 моль) 2,4-Д и 203 г (0,65 моль) 50%-ного раствора 2-оксиэтилового эфира СЖК (мольное соотношение 1:1,3). После 18-часового перемешивания при $100^\circ C$ анализ реакционной смеси показывает, что выход эфира 2,4-Д составляет 38%.

Пример 8. В реакционную колбу помещают 111 г (0,5 моль) 2,4-Д

и 203 г 50%-ного раствора 2-оксиэтилового эфира СЖК (мольное соотношение 1:1,3). После 12-часового перемешивания при $120^\circ C$ анализ реакционной смеси показывает, что выход эфира 2,4-Д составляет 64%.

Пример 9. В реакционную колбу помещают 111 г (0,5 моль) 2,4-Д и 188 г (0,6 моль) 50%-ного раствора 2-оксиэтилового эфира СЖК. Мольное соотношение 2,4-Д к эфиру СЖК 1:1,2. После 11-часового перемешивания при 120° анализ реакционной смеси показывает, что выход эфира 2,4-Д составляет 43%.

В реакционную колбу помещают 111 г (1,9 моль) 2,4-Д и 208 г (0,67 моль) 2-оксиэтилового эфира СЖК. Мольное соотношение 2,4-Д к 2-оксиэфиру СЖК составляет 1:1,33. Реакционную смесь при $130^\circ C$ перемешивают 9 ч до прекращения выделения воды.

Выделяется 9 мл воды. Анализ реакционной смеси показывает, что выход целевого эфира 2,4-Д составляет 96% от теории.

Формула изобретения

Способ получения 2,4-дихлорфеноксисукусного эфира 2-оксиэтиловых эфиров синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 на основе синтетических жирных кислот, этиленхлоргидрина и 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, сокращения продолжительности процесса и упрощения технологии, ксилольный раствор синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 подвергают нейтрализации эквивалентным количеством водного раствора едкого калия, обработке полученных солей этиленхлоргидрином при $100-150^\circ C$ с последующим взаимодействием полученного 2-оксиэтилового эфира синтетических жирных кислот фракции C_5-C_6 с 2,4-дихлорфеноксисукусной кислотой.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 240654, кл. С 07 С 69/66, 1970.

2. Авторское свидетельство СССР № 368910, кл. С 07 С 69/66, 1973

(прототип).

Редактор М. Петрова

Составитель Н. Токарева

Техред. Бабинец

Корректор Г. Решетник

Заказ 10890/42

Тираж 446

Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4