

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62184

Patent dodatkowy
do patentu _____

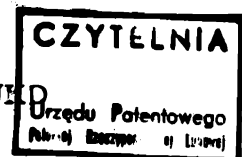
Zgłoszono: 22.VI.1967 (P 121 296)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.III.1971

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c, 53/32



Współtwórcy wynalazku: Jacek Arct, Zygmunt Eckstein, Zdzisław Ej-
mocki, Jan Pleniewicz

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu α -chlorowcopropionowego lub jego estru alkilowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymy-
wania kwasu α -chlorowcopropionowego lub jego estru
alkilowego.

Wolne kwasy α -chlorowcopropionowe lub ich es-
try z łatwo dostępnymi i tanimi alkoholami są sto-
sowane jako półprodukty do szeregu syntez, jak na
przykład do otrzymywania środków leczniczych,
pestycydów itp.

Spośród wielu znanych metod otrzymywania
kwasów α -chlorowcopropionowych najczęściej sto-
suje się w praktyce reakcję Hella-Volharda-Zieliń-
skiego, która polega na bezpośrednim chlorowco-
waniu kwasu propionowego w obecności kataliza-
torów, albo metodą chlorowcowania pochodnych
kwasu malonowego lub bezwodnika, względnie
chlorku kwasu propionowego, a nawet wolnego
kwasu propionowego chlorkiem miedziowym w tem-
peraturze powyżej 100° w obojętnych rozpuszczalni-
kach polarnych w rodzaju sulfolanu oraz w obec-
ności katalizatorów, spośród których najczęściej
stosowane są sole litu.

Stosowanie katalizatorów lub przenośników chlo-
rowca w metodach opartych o reakcję Hella-Vol-
harda-Zielińskiego oraz bezwodnego, świeżo prze-
destylowanego kwasu propionowego stwarza za-
sadnicze trudności tego procesu. Ponadto jest on
procesem wymagającym długiego czasu; przykłado-
wo dla otrzymania 100 g kwasu α -bromopropiono-
wego reakcję bromowania należy prowadzić przez
4 do 5 godzin. W przypadku stosowania jako su-

2 rowca kwasu metylomalonowego lub jego pochod-
nych występują trudności związane z oddzielną
syntezą tych surowców. Sposób ten prowadzi do
celu, jednak drogą nieco okreśną przedłużającą
czas procesu.

W metodach, w których chlorek miedziowy sto-
suje się jako czynnik wprowadzający halogen do
kwasu uzyskuje się niskie wydajności, a rozpusz-
czalniki i katalizatory stosowane w tej metodzie
są drogie i trudno dostępne.

Sposób otrzymywania kwasu α -chlorowcopropio-
nowego według wynalazku polega na tym, że ester
arylosulfonowy nitrylu kwasu mlekowego o wzorze
 $RC_6H_4SO_2OCH(CH_3)CN$, w którym R jest atomem
wodoru, dowolnym alkilem, na przykład CH_3 , lub
chlorowcem, poddaje się reakcji z wodnym roztwo-
rem stężonego kwasu chlorowcowodorowego w tem-
peraturze 70—125° C, najkorzystniej w temperatu-
rze około 100° C, pod ciśnieniem atmosferycznym.

Czas trwania reakcji, podczas którego osiąga się
wydajności rzędu 90—96%, przy użyciu stechiome-
trycznej ilości stężonego kwasu chlorowcowodoro-
wego w postaci stężonych wodnych roztworów i
przy zachowaniu podanych wyżej warunków wy-
nosi 10—25 minut.

Otrzymany w ten sposób kwas α -chlorowcopro-
pionowy ewentualnie przeprowadza się w znany
sposób w ester przez działanie alkanolem korzyst-
nie w obecności czynnika usuwającego wodę ze
środowiska reakcji w sposób azeotropowy. Jako

czynnik azeotropujący stosuje się najczęściej benzen, toluen lub chloroform. Estyfikację prowadzi się korzystnie w obecności niewielkiej ilości kwasu siarkowego.

Powstający ubocznie w czasie otrzymywania kwasu α -chlorowcopropionowego odpowiedni kwas arylosulfonowy można regenerować z prawie ilościową wydajnością i wykorzystać go do syntezy estru arylosulfonowego nitrylu kwasu mlekowego.

Zaletą sposobu według wynalazku, jest stosowanie tanich i łatwo dostępnych surowców, prostota prowadzenia procesu, a łatwość regeneracji powstających produktów ubocznych, które można wykorzystać jako surowce do syntezy estrów arylosulfonowych nitrylu kwasu mlekowego stwarza dodatkowe możliwości obniżenia kosztów wytwarzania kwasu α -chlorowcopropionowego lub jego estru. W niżej podanych przykładach wyjaśniono szczegółowo sposób otrzymywania kwasu α -chlorowcopropionowego lub jego estru.

Przykład I. Mieszaninę 42 g estru benzenosulfonowego nitrylu kwasu mlekowego i 34 ml stężonego (36%) kwasu solnego ogrzewano w temperaturze około 100°C do zaniku warstw, co nastąpiło po upływie 13 minut. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej poddano ją ekstrakcji eterem metodą ciągłą. Otrzymany ekstrakt suszono, oddestylowano rozpuszczalnik, a następnie oczyszczono produkt reakcji przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskano 19,7 g kwasu α -chloropropionowego o temperaturze wrzenia 122–124°C przy 83 mm Hg, co stanowi 91% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do 42 g estru benzenosulfonowego nitrylu kwasu mlekowego dodano 80 ml kwasu bromowodorowego (48%) o stałej temperaturze wrzenia. Całość ogrzewano do wrzenia przez 15 minut, a następnie poddano ekstrakcji chloroformem. Po usunięciu czynnika tworzącego azeotrop z wodą przedestylowano produkt reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 29,3 g kwasu α -bromopropionowego o temperaturze wrzenia 134–136°C przy 70 mm Hg, co stanowi 96% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Mieszaninę otrzymaną z 42 g estru benzenosulfonowego nitrylu kwasu mlekowego, 34 ml stężonego (36%) kwasu solnego, 90 ml alkoholu etylowego i 135 ml benzenu ogrzewano do wrzenia usuwając azeotropowo wodę. Po zakończe-

niu tego procesu odsączono powstały chlorek amonowy (10,4 g), oddestylowano nadmiar rozpuszczalnika, wyosobniono powstały ubocznie kwas benzenosulfonowy, a ester odkwaszono przemysławając go kolejno wodą, roztworem wodorowęglanu sodowego, ponownie wodą i po wysuszeniu destylowano pod normalnym ciśnieniem. Otrzymano 25,9 g α -chloropropionianu etylu o temperaturze wrzenia 144–146°C, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III i stosując jako czynnik usuwający wodę chloroform zamiast benzenu otrzymano z takich samych ilości produktów wyjściowych 25,2 g estru etylowego kwasu α -chloropropionowego o identycznej temperaturze wrzenia jak w przykładzie III, co stanowi 92,5% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie II po zaniku warstw dodano do mieszaniny reakcyjnej 90 ml alkoholu etylowego, 135 ml benzenu i kilka kropli stężonego kwasu siarkowego (98%), a następnie usuwano wodę w postaci azeotropu alkohol-benzen-woda. Dalej postępowano jak w przykładzie III. Otrzymano z 42 g estru benzenosulfonowego nitrylu kwasu mlekowego 34 g estru etylowego kwasu α -bromopropionowego o temperaturze wrzenia 84–86°C pod ciśnieniem 70 mm Hg, co stanowi 94% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu α -chlorowcopropionowego lub jego estru alkilowego, **znamienny tym**, że ester arylosulfonowy nitrylu kwasu mlekowego o wzorze $RC_6H_4SO_2OCH(CH_3)CN$, w którym R oznacza atom wodoru, alkil lub chlorowiec, poddaje się reakcji z wodnym roztworem stężonego kwasu chlorowcowodorowego w temperaturze 70–125°C, najkorzystniej w 100°C, w czasie 10–25 minut, po czym otrzymany kwas wyosabnia się ogólnie znanymi metodami i ewentualnie estyfikuje w znany sposób za pomocą alkanolu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję estyfikacji prowadzi się alkanolem korzystnie w obecności czynnika azeotropującego wodę takiego jak na przykład benzen, toluen lub chloroform i ewentualnie niewielkiej ilości kwasu siarkowego.