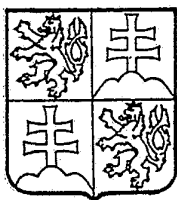


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

272 712

(11)

(13) ^{B1}

(51) Int. Cl. ⁵

C 07 C 53/48

A 01 N 59/08

(21) PV 5502-87,G

(22) Prihlášené 20 07 87

(40) Zverejnené 13 06 90

(45) Vydané 15 12 92

(75) Autor vynálezu

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA
ĎULÁK KAROL ing., TRNAVA
MICHÁLEK MILAN ing., MODRA
SVÍTEK IMRICH ing.,
TERNÉNY EDUARD ing.,
VANEK JURAJ ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových
kyselín

(57) Podstatou navrhovaného spôsobu výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín spočíva v súprudnom vovádzaní ekvimolárnych množstiev oxidu uhličitého a chlórnanu sodného do roztoku alkalických solí 2-metylfenoxyalkánových kyselín, čím sa získajú roztoky solí 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín, z ktorých sa vyzrážajú 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny minerálnou kyselinou. Riešenie možno využiť v chemickom priemysle na výrobu herbicídnych prípravkov na báze MCPA.

Vynález sa týka spôsobu výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín chloráciou vodných roztokov sodných a/alebo draselných solí 2-metylfenoxyalkánových kyselín kyselinou chlórnu nepretržite uvoľňovanou z roztoku chlórnanu sodného oxidom uhličitým resp. kyselinou uhličitou a potom nasledujúcim vyzrážaním 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín z roztoku ich solí minerálnou kyselinou.

Chlórované 2-metylfenoxyalkánové kyseliny a z nich predovšetkým 4-chlór-2-metylfenoxyoctová a 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/ propionová kyselina ostávajú aj naďalej kľúčovými herbicídmi pre boj proti burinám v obilovinách, ľane, lúčach a pasienkoch.

Sú známe rôzne spôsoby výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín chloráciou odpovedujúcich 2-metylfenoxyalkánových kyselín resp. roztokov ich alkalických solí chlórnanom sodným. Už dlhšiu dobu je známy spôsob chlorácie roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny chlórnanom sodným, v alkalickom prostredí, ktorý pre úplné dochlorovanie východiskovej sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny vyžaduje použitie chlórnanu sodného vo veľkom molárnom prebytku a až päťhodinový reakčný čas /GB 729 625/.

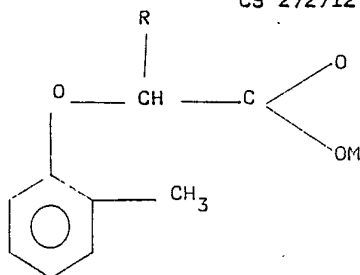
V ďalšom zo známych postupov /FR 1 116 266/ zdôrazňuje sa nutnosť dodržania konštantného pH v priebehu chlorácie, ktoré má byť 4 - 6, čo sa dosieľuje regulovaným pridávaním kyseliny soľnej a chlórnanu sodného do roztoku draselnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, pri teplote pod 45 °C, alebo zavádzaním chlóru a hydroxidu sodného k sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny. Práca s relatívne koncentrovanými roztokmi soli 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, zvlášť pri vyzrážaní produktu kyselinou soľnou robí operáciu prakticky nezvládnuteľnou.

Na druhej strane popísaný je tiež postup /US 2 770 651/, pri ktorom ako najvýhodnejší rozsah pH sa udáva 7 - 9. Ak je pH vyššie ako 9, chlorácia prebieha veľmi pomaly, ak je nižšie ako 7 dochádza k vzniku neželateľných vedľajších produktov. Postup však poskytuje 4-chlór-2-metylfenoxyoctovú kyselinu v relatívne nízkych výťažkoch a čistotách.

Známy je tiež postup /DE 1027 680/, podľa ktorého sa suspenzia 2-metylfenoxyoctovej kyseliny vo vode, okyselená na pH 1, chloruje pomocou pridávania chlórnanu sodného, pri teplotách pod 20 °C. Hlavnou nevýhodou tohto postupu je, že získaný techn. MCPA obsahuje nad 1,5 % chlorovaných krezolov v prepočte na obsah MCPA, čo je neželateľné z hľadiska životného prostredia.

Spôsob, pri ktorom sa k roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny a chlórnanu sodného pri teplote neprevyšujúcej 40 °C pridáva minerálna, alebo karboxylová kyselina a reakčná zmes sa potom vnesie do zriedenej minerálnej kyseliny /CS 179 200/ poskytuje síce technickú 4-chlór-2-metylfenoxyoctovú kyselinu v čistotách nad 89,5 %-ných, ale vo výťažkoch nižších ako 77 % počítané na východiskovú sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Ďalší zo spôsobov výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín /CS 226 909/ je založený na poznatku, že ak sa k suspenzii 2-metylfenoxyalkánových kyselín pridáva roztok chlórnanu sodného, získa sa roztok sodnej soli 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny, z ktorej sa čakaný produkt uvoľní minerálnou kyselinou. Postup umožňuje získať 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny v 72 až 83 %-ných výťažkoch a v 84,5 až 92,1 %-ných čistotách. Hlavnou nevýhodou postupu je, že 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny neposkytuje reprodukovateľne v čistotách nad 88 %. Ani kontinuálny spôsob výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín /CS 226 939/ nedovoľuje reprodukovateľne získať tieto látky v čistote nad 88 % a vo výťažkoch nad 80 %, počítané na východiskové sodné soli 2-metylfenoxyalkánových kyselín. Teraz sa zistilo, že chloráciu vodného roztoku sodnej a/alebo draselnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny všeobecného vzorca II



/II/

v ktorom R znamená vodík, alebo metyl-skupinu, M znamená Na a/alebo K, možno uskutočniť kyselinou chlórnu tým spôsobom, že kyselina chlórna sa z roztoku chlornanu sodného nepretržite uvoľňuje pomocou oxidu uhličitého resp. kyseliny uhličitej, pričom na 1 mol sodnej a/alebo draseľnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny sa použije 1,4 až 1,7 molov chlornanu sodného, pri teplote 0 ° až 35 °C a 4-chlór-2-metylfenoxyalkánová kyselina sa po vyzrážaní minerálnou kyselinou izoluje osebe známym spôsobom.

Prednosťou tohoto postupu je, že obdržané techn. 4-chlór-2-metylfenoxyalkánové kyseliny sa reprodukovateľne získajú v čistotách nad 88 % a vo výťažkoch nad 80 %, počítané na východiskové roztoky 2-metylfenoxyalkánových kyselín.

Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že chloráciu sodnej a/alebo draseľnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny možno uskutočniť aj nepretržitým spôsobom, dávkovaním rozpustnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny, chlornanu sodného, vody a oxidu uhličitého do cirkulačného okruhu a odvádzaním odpovedajúceho množstva vodného roztoku soli 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny z cirkulačného okruhu k izolácii voľnej 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny.

Následujúce príklady objasňujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

K vodnému roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, o hmotnosti 597,0 g a 15,78 %-nej koncentrácii sa pridalo 250 cm³ vody, roztok sa ochladil na 10 °C a za miešania sa prefukoval oxidom uhličitým súčasne sa z deliaceho lievika pridával roztok NaOCl, ktorého sa v priebehu 40 min., pri teplote 10 °C až 20 °C pridalo 369 g, o koncentrácii 15,16 %. Potom sa k reakčnej zmesi pridalo 450 cm³ vody a v priebehu 12 min. 150 g 32,42 %-nej kyseliny soľnej. Vypadnutý krémovosfarbený produkt sa odfiltroval, premyl s 250 cm³ vody a vysušil do konštantnej váhy. Získalo sa 101,8 g produktu s obsahom 2,2 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 5,9 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny /MCPA/. Suma fenoxyoctových kyselín robila 89,2 % a MCPA zo sumy fenoxyoctových kyselín robila 90,92 %. Výťažok MCPA robil 82,6 g čo odpovedá 82,35 %-ám z teoretických 100,31 g, počítané na východiskovú sodnú soľ 2-metylfenoxyoctovej kyseliny.

Príklad 2

Postupom ako v príklade 1. sme z 605,0 g 15,57 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 250 cm³ vody, prúdu oxidu uhličitého, 494 g 12,07 %-ného chlornanu sodného, 450 cm³ vody, 150 g 32,28 %-nej kyseliny soľnej a dvakrát po 250 cm³ premývacej vody získali 115,4 g produktu, ktorý obsahoval 0,4 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,5 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 74,5 % MCPA. Suma fenoxyoctových kyselín bola 82,4 %, čistota produktu 90,4 %-ná. Získalo sa 85,97 g MCPA, čo odpovedá 85,71 %-nému výťažku z možných 100,31 g.

Príklad 3

669 g 14,09 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa zriedilo s 250 cm³ vody, zaviedol sa prúd CO₂ a v priebehu 45 min. sa pri teplote 15 - 20 °C, do reakčnej zmesi voviedlo 433 g 13,76 %-ného roztoku NaOCl. Potom sa reakčná zmes zriedila

ďalšími 450 cm³ vody a v priebehu 40 min. sa k nej pridalo 159,5 g 30,26 %-nej kyseliny soľnej. Produkt sa odsal, premyl dvakrát 250 cm³ vody a vysušil. Získalo sa 99,0 g produktu, ktorý obsahoval 3,2 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 4,5 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 84,0 % MCPA. Suma fenoxycetových kyselín robila 91,7 %, čistota produktu bola 96,6 %-ná. Získalo sa 83,41 g MCPA, čo odpovedá 83,15 %-nému výťažku. Obsah chlorovaných krezolov v produkte, vyjadrený ako 4-chlór-2-metylfenol, v prepočte na obsah MCPA, bol 0,38 %.

Príklad 4

K 581,0 g 16,2 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny sa pridalo 250 cm³ vody, za intenzívneho miešania a prefukovania roztoku oxidom uhličitým sa v priebehu 52 min. pridalo 371,0 g 14,56 %-ného roztoku chlórnanu sodného, pričom teplota reakčnej zmesi neprekročila 20 °C. Potom sa získaný roztok, v priebehu 80 min. pridal do 410 g 11,81 %-nej kyseliny soľnej. Vypadnutý technický produkt sa odfiltroval, dvakrát premyl s 250 cm³ vody a vysušil. Získalo sa 102,8 g produktu, ktorý obsahoval 0,3 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 7,1 % 2-chlór-6-metylfenoxyoctovej kyseliny, 0,7 % 4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 83,6 % MCPA. Suma fenoxycetových kyselín robila 91,7 % a podiel MCPA z nej bol 91,17 %. Získalo sa 85,94 g MCPA, čo odpovedá 85,68 %-nému výťažku z možných 100,31 g.

Príklad 5

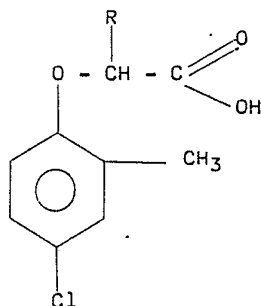
K 660,8 g 15,3 %-ného roztoku 2-/2-metylfenoxy/propionovej kyseliny sa pridalo 300 cm³ vody a za súčasného miešania a uvádzania oxidu uhličitého do roztoku sa k roztoku, v priebehu 50 min. pridalo 425 g 14,0 %-ného roztoku chlórnanu sodného, pričom teplota reakčnej zmesi sa udržala v rozmedzí 10° - 20 °C. Po pridaní roztoku chlórnanu sodného sa v priebehu 30 min. pridalo do reakčnej zmesi 485 g 10 %-ného roztoku kyseliny soľnej čím sa vyzrážala 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propionová kyselina. Po odsatí, premytí a vysušení sa získalo 105,5 produktu, ktorý obsahoval 1,8 % 2-/2-metylfenoxy/propionovej kyseliny, 7,58 % 2-/chlór-6-metylfenoxy/propionovej kyseliny, 85,88 % 2-/4-chlór-2-metyl/ fenoxypionovej kyseliny. Obsah fenoxycetových kyselín v produkte bol 95,26 %, podiel 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propionovej kyseliny z nich bol 90,15 %. Výťažok 2-/4-chlór-2-metylfenoxy/propionovej kyseliny bol 90,6 g, čo odpovedá 84,42 %-ám.

Príklad 6

Do cirkulačného okruhu pozostávajúceho z 1 l reakčnej banky opatrenej prepacom a bočným výpustom, odstredivého čerpadla a chladiča sa počas 1 h nadávalo 4430 g 15,1 %-ného roztoku sodnej soli 2-metylfenoxyoctovej kyseliny /3,55 molu/, 2970 g 13,41 %-ného roztoku chlórnanu sodného /5,35 molov/ a 240 g plynného oxidu uhličitého /5,46 molu/, čo odpovedalo molárnym pomerom dávkaných surovín 1 : 1,51 : 1,54. Teplota z okruhu otekajúceho roztoku neprevýšila 20 °C. Roztok natekal do 4000 cm³ 5 %-nej kyseliny soľnej, kde sa z neho vyzrážala techn. 4-chlór-2-metylfenoxyoctová kyselina, za úniku oxidu uhličitého. Po jej odfiltrovaní, premytí vodou 1/2 x 500 cm³ a vysušení sa získalo 720,0 g produktu, ktorý obsahoval 0,9 % 2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 6,97 % 6-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, 0,42 % 4,6-dichlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny a 86,1 % MCPA. Suma fenoxycetových kyselín v produkte bola 94,39 %, podiel MCPA z nej 91,2 %. Výťažok 4-chlór-2-metylfenoxyoctovej kyseliny, počítaný na 2-metylfenoxyoctovú kyselinu bol 87,0 %.

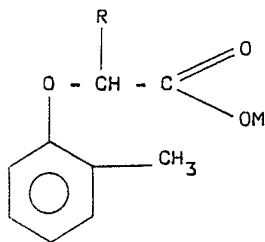
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby 4-chlór-2-metylfenoxyalkánových kyselín všeobecného vzorca I



/I/

v ktorom R znamená vodík, alebo metyl-skupinu, chloráciou vodného roztoku sodnej a/alebo draselnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny všeobecného vzorca II



/II/

v ktorom R znamená vodík, alebo metyl-skupinu a M znamená Na a/alebo K, kyselinou chlórnu vyznačujúci sa tým, že kyselina chlórna sa z roztoku chlórnanu sodného nepretržite uvoľňuje pomocou oxidu uhličitého resp. kyseliny uhličitej, pričom na 1 mol sodnej a/alebo draselnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny sa použije 1,4 až 1,7 molov chlórnanu sodného, pri teplote 0° až 35 °C a 4-chlór-2-metylfenoxyalkánová kyselina sa po vyzrážaní minerálnou kyselinou izoluje osobe známym spôsobom.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že chlorácia sodnej a/alebo draselnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny sa uskutočňuje nepretržitým spôsobom, dávkovaním rozpustnej soli 2-metylfenoxyalkánovej kyseliny, chlórnanu sodného, vody a oxidu uhličitého do cirkulačného okruhu a odvádzaním výsledného vodného roztoku soli 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny z cirkulačného okruhu na izoláciu voľnej 4-chlór-2-metylfenoxyalkánovej kyseliny.