



УКРАЇНА

(19) UA (11) 14383 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C07C 43/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) u200510785

(22) 14.11.2005

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Ляшенко Євген Володимирович

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ(57) 1. Спосіб одержання феноксиоцтової кислоти,  
що передбачає конденсацію фенолу з хлороцто-

вою кислотою у лужному середовищі при підвищеній температурі, витримку і відділення цільового продукту, який **відрізняється** тим, що як луг використовується гідроксид калію.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що виділення феноксиоцтової кислоти у вільному стані проводиться з концентрованого розчину її солі при температурі 90-95°C.

Корисна модель відноситься до органічної хімії і може бути використана при синтезі феноксиоцтової кислоти (ФОК), похідні якої використовуються в сільському господарстві як рослинні фітогормони і регулятори росту.

Відомий спосіб синтезу ФОК [1], який передбачає:

1) одержання феноляту натрію з фенолу і лу-  
гу;

2) конденсацію хлороцтової кислоти з отрима-  
ним фенолятом у органічному розчиннику;

3) підкислення розчину;

4) екстракцію феноксиоцтової кислоти у віль-  
ному вигляді органічним розчинником.

Цей метод є чисто лабораторним, явно нетех-  
нологічний для промислового виробництва через  
складність устаткування і великого числа стадій  
процесу.

Основним недоліком даного методу є широке  
використання органічних розчинників як для про-  
ведення синтезу, так і для виділення цільової ре-  
човини. Хоча це і дозволяє домогтися максима-  
льно можливого виходу ФОК, однак в умовах  
повного імпорту малотоннажних органічних продук-  
тів робить її виробництво абсолютне нерентабе-  
льним. Крім того при виділенні ФОК органічним  
розчинником обов'язково захоплюється і непрореа-  
гувавший фенол, що потребує додаткової очист-  
ки цільового продукту.

Відомий спосіб синтезу похідних феноксиоц-  
тової кислоти, що передбачає сплавлення хлороц-  
тової кислоти з фенолами з добавкою концентро-

ваного розчину лу-гу, витримку і відділення похід-  
ного феноксиоцтової кислоти у вигляді натрієвої  
солі.

Цей спосіб описаний у [2] на прикладі одер-  
жання 2,4-дихлорфенокси-оцтової кислоти (2,4-  
ДФОК). Він може бути використаний і для синтезу  
не-заміщеної ФОК, якщо виходити з незаміщеного  
фенолу. Однак у зв'язку з доброю розчинністю і  
самої ФОК, і її натрієвої солі виявилися негативні  
сторони даного способу.

Даний метод значно простіше і технологічніше  
попереднього, однак недоліками його у випадку  
виробництва ФОК варто вважати: низький вихід  
цільової речовини в зв'язку з досить високою роз-  
чинністю натрієвої солі ФОК; велику домішку не-  
прореагувавшего фенолу в цільовій речовині, який  
по прописі [2] взагалі спеціально не видаляли (то-  
му що при подальшому використанні 2,4-ДФОК як  
дефоліанту він не заважає).

Задача корисної моделі: підвищення виходу і  
чистоти феноксиоцтової кислоти.

Зазначена задача вирішується тим, що при  
конденсації фенола з хлороцтовою кислотою у  
якості луга використовується гідроксид калію, а  
виділення феноксиоцтової кислоти у вільному  
стані проводиться з концентрованого розчину її  
солі при температурі 90-95°C.

Порівняно з прототипом спосіб, що заявляється,  
як, відрізняється тим, що:

1. використання гідроксиду калію замість гід-  
роксиду натрію приводить до одержання менш  
розчинної калійної солі ФОК, що на проміжному

(13) U

(11) 14383

(19) UA

етапі синтезу осаджується більш повно і таким чином підвищує вихід усього процесу. Очевидно, ще кращі результати можна було б одержати з гідроксидом рубідію (розчинність повинна зменшуватися з ростом розміру йона металу), але гідроксид рубідію занадто дорогий;

2. додаткового підвищення виходу цільової речовини вдалося досягти зниженням об'єму води для розчинення солі ФОК (тому що в меншому об'ємі розчину при кристалізації губиться менша маса ФОК; однак це зумовило необхідність проводити виділення вільного ФОК при максимально можливій температурі);

3. через меншу розчинність калійної солі ФОК (з більшою щільністю кристалів) вона захоплює з розчину менше домішки фенолу, що сильно забруднювало цільовий продукт у способі одержання за прототипом. Це приводить до підвищення чистоти цільової речовини, отриманої запропонованим способом.

Для реалізації заявляемого способу проведення порівняльна характеристика різних режимів синтезу феноксиоцтової кислоти.

Експеримент.

Загальний спосіб синтезу феноксиоцтової кислоти здійснюється так:

До розплаву 58г (0,62моль) фенолу і 115г (1,22моль) хлороцтової кислоти при температурі близько 50°C додають при перемішуванні 50% розчин гідроксида калію. Спочатку реакція дуже екзотермічна і потрібну температуру підтримують зовнішнім охолодженням крижаною водою. Суміш поступово густіє від осаду, що виділяється. Після додавання приблизно 150г лужного розчину (реакція середовища суміші сильнолужна) температуру піднімають до 70...80°C. Через деякий час середовище стає нейтральним. Протягом наступних 4 годин поступово підвищують температуру до 100...110°C, додаючи при цьому невеликими порціями луг, щоб підтримувати середовище лужним. В один з періодів нейтрального середовища в масу додають додатково 10г (0,1моль) хлороцтової кислоти, потім знову продовжують лужну витримку. Маса сильно густішає, коли доданий весь розчин лугу (260г; 2,32моль). Припиняють синтез, масу охолоджують 2-3 години (до 30...35°C) і осад віджимають на вакуум-фільтрі, промивають невеликою кількістю розчину лугу.

Без сушки осад (калійну сіль феноксиоцтової кислоти) розчиняють у 400 мл киплячої води і при 90...95°C сильно підкислюють концентрованою соляною кислотою до pH=0...1. Маса розшаровується; при охолодженні з перемішуванням нижній шар швидко кристалізується. Після відділення і сушки маса продукту 65г (69%); т.пл.=101...2°C.

За допомогою тонкошарової хроматографії (Silufol UV-254,  $\text{CHCl}_3$ ; обробка парами йоду; незабарвлена розтягнута пляма  $R_f=0,15$ ) знайдено, що цільовий продукт відповідає практично чистій феноксиоцтовій кислоті; домішки фенолу (невелика пляма  $R_f=0,25$ , трішки вище плями ФОК) значно менше, ніж в синтезі за прототипом.

Результати перевірки різних режимів синтезу феноксиоцтової кислоти по заявляемому способу приведені в таблиці 1.

У режимах 1 і 2 вивчений вплив типу лугу на вихід цільового продукту. Виділення ФОК у вільному стані проводилося при кімнатній температурі в звичайних умовах.

Режими 1 і 3 дають можливість оцінити вплив температури насиченого розчину солі ФОК на вихід ФОК у вільному стані. У режимі 1 ФОК осаджувалася з насиченого розчину солі в 1000 мл води при 25...30°C, а режимі 3- з насиченого розчину солі в 400 мл води при 90...95°C. Менший об'єм розчину в режимі 3 зв'язаний із кращою розчинністю калійної солі ФОК при підвищеній температурі.

Таблиця 1

Результати дослідження різних умов синтезу феноксиоцтової кислоти

Режим*	1	2 (прототип)	3
Луг (2,32 моль)	КОН	NaOH	КОН
Вихід, %	62	56	69
Чистота**	4-5	3-4	4

\* Режими 1 і 2 (за прототипом): осадження ФОК при 25...30°C

Режим 3: осадження ФОК при 90...95°C

\*\* оцінювалася методом тонкошарової хроматографії по п'ятибальній шкалі

Як свідчать дані таблиці 1, конденсацію найбільш доцільно проводити з використанням гідроксиду калію, а виділяти ФОК у вільному стані з концентрованого розчину солі при підвищеній температурі (режим 3).

В разі використання гідроксиду натрію (режим 2) вихід дещо зменшується за рахунок меншої маси одержаної солі (більша частка її залишається у розчині після конденсації); також дещо погіршується чистота цільового продукту, можливо тому що кристали натрієвої солі більш пухкі і сильніше поглинають домішку фенолу (режим 2 по зрівнянню з режимом 1).

В разі осадження ФОК з концентрованого розчину при максимально можливій температурі вихід більше, ніж при осадженні з більш розведеного розчину при кімнатній температурі (порівняння режимів 3 і 1). Це зрозуміло, тому що в більшому об'ємі води залишається більше цільової речовини і вихід знижується. Однак чистота продукту при осадженні з гарячого концентрованого розчину також трохи знижується. Проте, з огляду на високу вартість ФОК, у багатьох випадках доцільно виграти саме в кількості.

Порівняно з прототипом пропонуємий спосіб має наступні переваги:

підвищується вихід феноксиоцтової кислоти за рахунок більш повного осадження її менш розчинної калійної солі;

підвищується чистота феноксиоцтової кислоти за рахунок меншого зв'язування побічних продуктів синтезу щільними кристаллами калійної солі.

Економічний ефект від застосування пропонуємого способу полягає у наступному:

Незважаючи на те, що гідроксид калію (КОН) є більш дорогою речовиною, чим гідроксид натрію

(NaOH), таке підвищення витрат окупається більшою кількістю цільового продукту, що має значно більшу ціну, ніж будь-яка вихідна речовина.

Наприклад, при виготовленні феноксиоцтової кислоти по новому способу і за прототипом додаткові витрати і прибуток складають, відповідно, див. таблицю 2

Таблиця 2

Речовина	Маса, г	Вартість, грн
Пропонуємий спосіб		
КОН	130 (2,32моль)	1,56* (витрати)
феноксиоцтова кислота	65	13,2** (прибуток)
За прототипом		
NaOH	93 (2,32моль)	0,7* (витрати)
феноксиоцтова кислота	53	10,8** (прибуток)

\* За даними каталога "ООО Пионер. Химические реактивы", Херсон, 2003.

\*\* За даними каталога "Химические реактивы и высокочистые химические вещества", М.: Химия, 1983. Перерахунок у гривні виконай за коефіцієнтом 1 рубль СРСР=0,69\$

Джерела інформації:

1. Lab 2. Synthesis of phenoxyacetic acid. Organic chemistry lab. [xnet.rrc.mb.ca/martins/Organic%203/Labs/lab2.htm](http://xnet.rrc.mb.ca/martins/Organic%203/Labs/lab2.htm).
2. З.Франке. Химия отравляющих веществ. М.: Химия. - 1973.- С.374.