



УКРАЇНА

(19) UA (11) 15816 (13) U
(51) МПК
C07C 43/20 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ БРОМУВАННЯ ФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) u200600738

(22) 27.01.2006

(24) 17.07.2006

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Ляшенко Євген Володимирович

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб бромовання феноксіоцтової кислоти, який передбачає взаємодію вихідної речовини з бромом в м'яких умовах у органічному розчиннику і виділення продукту, який **відрізняється** тим, що бромовання феноксіоцтової кислоти виконують при 40-50°C в крижаній оцтовій кислоті як розчиннику, а цільовий продукт виділяється в осад при охолодженні реакційної суміші.

Винахід відноситься до органічної хімії і може бути використаний при одержанні 4-бромфеноксіоцтової кислоти, яка використовується в сільському господарстві як рослинний фітотормон широкої дії.

Відомий спосіб бромовання фенолу і його похідних (до яких належить і феноксіоцтова кислота), який передбачає взаємодію елементарного броду з фенолом у розчиннику CCl_4 , випарення розчинника і очистку бромпохідного вихідної речовини перегонкою або перекристалізацією [1].

Недоліками цього методу (і будь-яких способів бромовання взагалі) є утворення складної суміші ізомерних бромованих продуктів (одночасно утворюється кілька різних речовин з атомом броду у різних положеннях молекули) і використання малодоступних розчинників. Бромовання самої феноксіоцтової кислоти не вивчалось, але з теоретичних міркувань можна припустити утворення суміші 2-бромфеноксіоцтової і 4-бромфеноксіоцтової кислот, виділити з якої останню буде важко (при перегонці продукт розкладається).

Відомий спосіб бромовання ароматичних речовин у диоксані (розчинник), який передбачає взаємодію вихідної речовини з бромом (або диоксан-дибромідом) у м'яких умовах і виділення продукту перегонкою або перекристалізацією [2]. Цей метод використовують виключно для бромовання речовин з активним ароматичним ядром (аніліну, фенолу або їх похідних. До речі, феноксіоцтова кислота - саме така речовина). Стверджується, що при цьому способі більша частина броду вводиться у четверте положення бензольного ядра. Це пояснюється меншою активністю броду у компле-

ксі з розчинником (диоксандибромід), який вводиться головним чином у найбільш активне положення бензольного кільця. Це дає більший вміст 4-бромпохідного у суміші по зрівнянню зі звичайним бромованням, що у нашому випадку є дуже доцільним. Але наш експеримент виявив, що у диоксані погано розчиняються обидва бромовані продукти реакції (і 2-бром-, і 4-бромфеноксіоцтова кислота). При випарюванні розчинника вони разом випадають в осад, тому після синтезу їх поділення виконати важко. Було б бажано знайти розчинник і умови виконання реакції, придатні для селективного бромовання феноксіоцтової кислоти у 4-бромпохідне, що дозволило б спростити виділення цільового продукту.

Мета винаходу: розробка способу бромовання феноксіоцтової кислоти з спрощеним виділенням 4-бромфеноксіоцтової кислоти.

Зазначена мета досягається тим, що бромовання феноксіоцтової кислоти виконується при 40-50°C в крижаній оцтовій кислоті як розчиннику, а цільовий продукт просто виділяється в осад при охолодженні реакційної суміші.

Порівняно з прототипом спосіб, що заявляється, відрізняється тим, що у якості розчинника замість диоксану використовують оцтову кислоту. Остання теж дає комплекс з бромом, хоч й не настільки міцний як диоксандибромід, але все одно знижує активність броду, сприяючи бромованню у положення 4. Але більш суттєво те, що бромовання в оцтовій кислоті не вимагає окремої стадії поділу ізомерних продуктів бромовання (2- і 4-бромфеноксіоцтових кислот): 4-бромізомер як набагато менш розчинний в оцтовій кислоті просто випадає в осад. (Цей аспект стосується виключно

(19) UA (11) 15816 (13) U

властивостей бромованих феноксіоцтових кислот і його неможливо було передбачити без виконання експерименту). Крім того використання у якості розчинника крижаної оцтової кислоти замість діоксану дозволяє проводити синтез у більш концентрованих розчинах (тому що в оцтовій кислоті вихідна речовина розчиняється значно легше) і, відповідно, знизити об'єм і вартість розчинника.

Для оптимізації заявляемого способу проведена порівняльна характеристика різних режимів бромовання феноксіоцтової кислоти.

У режимах 1А...В показаний вплив концентрації розчинника на вихід і чистоту 4-бромфеноксіоцтової кислоти, що утворюється.

При співвідношенні феноксіоцтова кислота: розчинник 1:1 частина феноксіоцтової кислоти не розчиняється і знаходиться в кристалічному виді. Це перешкоджає нормальної реакції.

У режимах 2А...В показаний вплив температури на вихід і чистоту цільового продукту. Підвищення температури прискорює реакцію, дозволяє закінчити її за більш короткий проміжок часу, але в нашому випадку вихідні речовини навіть при найнижчій температурі реагують швидко.

У режимі 3 (за прототипом) подані дані про умови і результати бромовання феноксіоцтової кислоти діоксандибромідом у діоксані.

Загальний спосіб бромовання феноксіоцтової кислоти здійснюється так:

25г феноксіоцтової кислоти (0,164 моль) розчиняють у розрахованій кількості (відповідно до таблиці 1) крижаної оцтової кислоти при нагріванні в колбі з механічною мішалкою, краплинною лієюю і термометром. Колбу поміщають в охолоджуючу суміш і доливають 9мл бром (0,17 моль), підтримуючи необхідну температуру (таблиця 1). Реакція слабоекзотермічна. Незабаром починається виділення осаду цільового продукту, і суміш густіє. Після двогодинної витримки при кімнатній температурі осад відфільтровують, промивають оцтовою кислотою, потім водою. Т.пл. 156-158,5°C. Максимальний вихід 31г (81%).

Для додаткового очищення 4-бромфеноксіоцтову кислоту без попередньої сушки можна перекристалізувати з 30-35 мл етилового спирту. Безбарвні голчасті кристали, вихід 24г (63%), т.пл. 157-159°C.

Таблиця 1

Результати дослідження різних умов синтезу 4-бромфеноксіоцтової кислоти

Режим	1А	1Б	1В	2А	2Б	2В	3
Температура	50°C	50°C	50°C	40°C	50°C	60°C	25°C
Співвідношення ФОК: розчинник	1:1	1:2	1:3	1:2	1:2	1:2	1:7
Вихід*, %	72	80	65	81	80	75	82
Т.пл. **	146-155	156-158,5	156-158	156-158,5	156-158,5	155-158	140-145

* некристалізованого продукту

** температура плавлення визначалась для зразка, що отриманий безпосередньо після фільтрування суміші без додаткового очищення кристалізацією. Тому що т.пл. корелює з чистотою речовини, то її відхилення від літературних даних дозволяє приблизно судити про кількість домішок у зразку. (Т.пл. література на 156-158°C).

Як свідчать дані таблиці 1, найбільш доцільно використовувати співвідношення ФОК:розчинник 1:2 і витримувати реакційну масу при 40-50°C (режими 2А, 2Б).

В разі зменшення кількості доданого розчинника (оцтової кислоти) (режим 1А) вихідна феноксіоцтова кислота навіть при 50°C цілком не розчиняється в оцтовій; проведення реакції в таких умовах сприяє утворенню небажаних продуктів полібромовання, крім того підвищення температури по теорії повинне збільшувати частку 2-бромізомеру. На непридатність даного режиму вказує й істотне зниження температури плавлення продукту реакції.

В разі збільшення кількості розчинника (режим 1В) суттєво знижується вихід цільового продукту за рахунок того, що він залишається у додатковому об'ємі розчинника. Тоді треба було б змінювати дуже простий і привабливий метод виділення.

В режимах 2А, Б, В для бромовання використовується розчин ФОК у оптимальній концентрації (1:2) при різних температурах. Проводити реакцію

нижче 40°C неможливо, тому що вихідна речовина (ФОК) кристалізується. Режими 2А і 2Б практично однакові за результатами синтезу. У режимі 2В (60°C) по-перше, спостерігаються втрати бром у відкритого реактора (коричнева пара), і, по-друге, якість продукту погіршується (на це вказує зниження температури плавлення).

У режимі 3 (за прототипом) одержан зразок продукту реакції з значно нижчою температурою плавлення ніж у будь-якому з вищеписаних режимів. Це свідчить про низьку чистоту цього зразку, який потребує значної додаткової очистки (більше того, звичайна перекристалізація не приводить до суттєвого підвищення чистоти). Тому автор вважає бромовання феноксіоцтової кислоти діоксандибромідом у діоксані малоприматним.

Порівнюючи результати синтезу по всіх режимах, слід зробити висновок, що оптимальними умовами бромовання ФОК є синтез при 40-50°C у крижаній оцтовій кислоті при масовому співвідношенні ФОК:оцтова кислота 1:2.

Збільшення концентрації ФОК у розчині (співвідношення ФОК:оцтова кислота 1:1) або зниження температури при бромованні унеможливають утворення гомогенного розчину і перешкоджають процесу.

Зменшення концентрації ФОК у розчині (1:3) знижує вихід цільової речовини. Підвищення температури в синтезі погіршує якість продукту.

Порівняно з прототипом пропонується спосіб має наступні переваги:

дуже простий метод виділення цільового продукту, без екстракції розчинниками, випарювання, перекристалізації і т.п.;

дешеві і доступні реактиви;

зниження витрат на реагенти і розчинники

Економічний ефект від застосування пропонується способу полягає у наступному:

На виготовлення 100г 4-бромфеноксіоцтової кислоти без додаткової очистки по новому способу витрачається реактивів в грошовому еквіваленті на 18,85грн проти 41,15грн. за прототипом. Безумовно, значну частину диоксану (друга таблиця) можна регенерувати і це знизить собівартість продукту за прототипом, але він все одно буде дорожче за одержаний пропонується способом.

Пропонується спосіб

Речовина	Маса, г	Вартість, грн
феноксіоцтова к-та	80,75	16,50*
бром	65,9	1,3
оцтова кислота	161,5	1,05
18,85		

За прототипом

Речовина	Маса, г	Вартість, грн
феноксіоцтова к-та	78	15,94*
бром	78	1,51
диоксан	790	23,7
41,15		

Ціни 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. Органикум I (Практикум по органической химии). Перевод с немецкого В.М. Потапова и др. - М.: Мир. - 1979. - С.413.

2. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. - М.: Химия, 1968. - С.158.