



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **16616** (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 СИНТЕЗУ 4-ХЛОРФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) u200602018

(22) 24.02.2006

(24) 15.08.2006

(46) 15.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.

(72) Ляшенко Євген Володимирович

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

(57) 1. Спосіб синтезу 4-хлорфеноксіоцтової кислоти (4ХФОК), який передбачає сплавлення хлороцтової кислоти з 4-хлорфенолом з добавкою

2

концентрованого розчину лугу, витримку і відділення кислоти у вигляді натрієвої солі з наступним переведенням її у вільний стан мінеральною кислотою, який **відрізняється** тим, що між стадіями осадження солі 4ХФОК і виділенням кислоти у вільному стані додатково вводиться стадія переосадження солі з води.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що переосадження солі 4ХФОК з води проводиться при співвідношенні вода: сіль від 4:1 до 6:1.

Корисна модель відноситься до органічної хімії і може бути використана при синтезі 4-хлорфеноксіоцтової кислоти (4ХФОК), яка використовується в сільському господарстві як фітогормон і регулятор росту рослин.

Відомий спосіб синтезу 4-ХФОК, який передбачає конденсацію хлороцтової кислоти з 4-хлорфенолом в присутності лугу при підвищеній температурі, витримку і відділення 4-хлорфеноксіоцтової кислоти у вигляді солі з наступним переведенням її у вільний стан мінеральною кислотою [1]. Синтез проводиться в двохфазній толуольно-водній системі з добавкою гідроксиду тетраметиламонію.

Цей метод у лабораторному варіанті дає хороший вихід цільового продукту, причому останній добре очищується від домішки непрореагувавшего 4-хлорфенолу, який залишається в толуольному шарі розчинника. Але практика свідчить про його нетехнологічність для промислового виробництва через складність устаткування, екологічну небезпеку і труднощі з утилізацією розчинників.

Основним недоліком даного методу є використання органічних розчинників для проведення синтезу. Хоча це і дозволяє домогтися максимально можливої чистоти 4ХФОК, однак в той же час робить її виробництво шкідливим і малорентабельним.

Відомий спосіб синтезу похідних феноксіоцтової кислоти, що передбачає сплавлення хлороцтової кислоти з фенолами з добавкою концентрованого розчину лугу, витримку і відділення кислоти у вигляді натрієвої солі з наступним переведенням

її у вільний стан мінеральною кислотою. Цей спосіб описаний у [2] на прикладі одержання 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти (2,4-ДФОК). Він може бути використаний і для синтезу самої 4ХФОК, якщо виходити з 4-хлорфенолу.

Даний метод простий і технологічний для промислового виробництва, однак недоліками крім відносно низького виходу цільової речовини слід вважати велику домішку непрореагувавшего 4-хлорфенолу в цільовій речовині. По пропису [2] фенол взагалі спеціально не видаляли (тому що при подальшому використанні 2,4-ДФОК як дефоліанту він не заважає). Але у разі використання 4ХФОК як регулятора росту ця проблема є головною.

Задача корисної моделі: поліпшення чистоти цільової 4-ХФОК без використання в синтезі органічних розчинників

Зазначена задача вирішується тим, що між стадіями осадження солі 4ХФОК і виділенням кислоти у вільному стані додатково вводиться стадія переосадження солі 4ХФОК з води; переосадження проводиться при співвідношенні вода:сіль від 4:1 до 6:1.

Пропонується сіль 4ХФОК, що випала в осад, не відразу переводить у вільну 4ХФОК, а спочатку переосадити з води (тобто розчинити у гарячій воді, охолодити отриманий розчин, а сіль 4ХФОК, що випала удруге, відфільтрувати). Тільки після такого додаткового очищення сіль переводити у вільну 4ХФОК дією мінеральної кислоти.

Переосадження солі дає можливість позбутися значної кількості домішки 4-хлорфенолу, який у

(13) **U**  
(11) **16616**  
(19) **UA**

способі по прототипу залишається в цільовій речовині.

Експеримент.

Загальний спосіб синтезу 4-ХФОК здійснюється так:

До розплаву 29г (0,22 моль) 4-хлорфенолу і 25г (0,27 моль) хлороцтової кислоти при температурі нижче 40°C додають при перемішуванні концентрований розчин гідроксида натрію. Реакція екзотермічна і потрібну температуру підтримують зовнішнім охолодженням крижаною водою. З суміші поступово виділяється осад. Після додавання приблизно 22г гідроксида натрію температуру піднімають спочатку до 70...80°C, а потім до 100...110°C. Через 3...4 години припиняють синтез, масу охолоджують до кімнатної температури, осад віджимають на вакуум-фільтрі і промивають невеликою кількістю розчину лугу.

{Без сушки осад (натрієву сіль 4ХФОК) розчиняють у 200мл киплячої води і зразу ж сильно охолоджують розчин. Натрієва сіль 4ХФОК випадає в осад у вигляді безбарвних голчастих кристалів.}

Осад солі розчиняють у 200мл киплячої води і підкислюють концентрованою соляною кислотою до pH=0...1. Вільна 4-хлорфенокіоцтова кислота випадає у вигляді безбарвної аморфної маси. Після відділення і сушки маса продукту 22г (54%); т.пл. 156...8°C.

За допомогою тонкошарової хроматографії (Silufol UV-254, CHCl<sub>3</sub>; обробка парами йоду) знайдено, що домішка 4-хлорфенолу (невелика пляма R<sub>f</sub>=0,25, трішки вище плями 4-ХФОК) значно менша, ніж в синтезі за прототипом (по тій же методиці, але без абзацу, узятого у фігурні дужки).

Результати перевірки різних режимів синтезу 4-хлорфенокіоцтової кислоти по заявляемому способу і прототипу приведені в таблиці 1.

У режимах 1...4 вивчений вплив кількості взятого при переосажденні розчинника (води) на чистоту і вихід цільового продукту. Надто мала кількість води (режим 1) не дозволяє повністю розчинити сіль 4ХФОК навіть при кипінні, що суттєво погіршує очистку. У режимах 2...4 кількість води відносно солі збільшена і сіль 4ХФОК повністю розчиняється.

Режим 5 дає можливість порівняти запропонований метод з прототипом, у якому додаткове переосадження солі не виконувалося.

Таблиця 1

Результати дослідження різних умов синтезу феноксиоцтової кислоти

Режим	1	2	3	4	5 (прототип)
Співвідношення вода: сіль 4ХФОК	3	4	6	10	0*
Вихід, %	56	54	50	45	62
Чистота **	3	3-4	4	4	2

Примітка \*\*\*

\* - Режим 5 (за прототипом): перевод солі 4ХФОК у кислоту без додаткового переосадження.

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

\*\*\* - сіль не розчиняється повністю, частково залишається в осаді; очистка малоефективна.

Як свідчать дані таблиці 1,

переосадження доцільно виконувати у будь-якому режимі, якщо головним чинником є чистота речовини;

найкраще співвідношення чистоти и виходу цільової речовини одержується у режимах 2 і 3.

У режимі 3 по зрівнянню з режимом 2 чистота цільового продукту дещо вище за рахунок того, що менша кількість домішок переходить в осад з більш розведеного розчину. Але при цьому дещо більше і втрати солі (остання також частково залишається у маточному розчині після переосадження. Але це не є надто серйозною проблемою, тому що більша частка її може бути регенерована).

Подальше підвищення чистоти продукту збільшенням кількості води (режим 4) неможливо. Ще гірші результати по чистоті одержані при зменшенні кількості води для переосадження (режим 1).

Порівняно з прототипом пропонуємий спосіб має перевагу у тому, що значно підвищується чистота 4ХФОК за рахунок простої і короткої за часом операції переосадження солі

Економічний ефект від застосування пропонуємого способу полягає у наступному:

4ХФОК виходить істотно чистіше і для більшості галузей використання (зокрема, як регулятор росту) не вимагає додаткового очищення перекристалізацією з органічних розчинників, що доводиться обов'язково робити у випадку продукту, отриманого за методикою прототипу. Додаткова перекристалізація продукту по прототипу крім подорожчання самого процесу, істотно знижує вихід цільової речовини і позбавляє прототип його єдиної уявної переваги.

Таким чином, з погляду економіки необхідно порівнювати пропонуєму методику з способом по прототипу, сполученим з наступною перекристалізацією 4ХФОК з органічного розчинника (у воді вона практично не розчиняється). Тоді витрати для одержання 100 г 4-хлорфенокіоцтової кислоти порівняної чистоти складають, відповідно:

Пропонуємий спосіб

За прототипом

Речовина	Маса, г	Вартість*, грн	Речовина	Маса, г	Вартість, грн
4-хлорфенол	132	15,3	4-хлорфенол	143,3	16,61
хлороцтова кислота	113,8	17,6	хлороцтова кислота	125,7	19,38
NaOH	100	0,13	NaOH	112,0	0,15
HCl	100	0,08	HCl	100	0,08
			CH <sub>3</sub> CN**	280	14,05
		33,11			50,27

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

\*\* розчинник для перекристалізації, щоб досягти однакової чистоти з пропонуємим способом

Джерела інформації:

1. Спосіб синтезу 4-хлорфенокіоцтової кислоти. Деклараційний патент України 4161 на корисну модель (Бюл.№1, 2005).

2. З. Франке. Химия отравляющих веществ. М.: Химия.- 1973.- С.374.

