



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60619 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C07C 43/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ 4-ХЛОРФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ

1

2

(21) u201014052

(22) 25.11.2010

(24) 25.06.2011

(46) 25.06.2011, Бюл.№ 12, 2011 р.

(72) ЛЯШЕНКО ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ

(73) ЛЯШЕНКО ЄВГЕН ВОЛОДИМИРОВИЧ

(57) Спосіб синтезу 4-хлорфеноксіоцтової кислоти та її похідних, який передбачає лужну конденсацію

хлороцтової кислоти з 4-хлорфенолом в двофазній толуольно-водній системі при кипінні з добавкою 0,1 % гідроксиду тетраметиламонію як катализатора, який відрізняється тим, що хлороцтова кислота при конденсації використовується у вигляді естеру, добре розчинного в толуолі.

Корисна модель належить до органічної хімії і може бути використана при синтезі похідних феноксіоцтової кислоти (бензо-, галоїд- і т.п.), які використовуються в сільському господарстві як регулятори росту рослин.

Відомий класичний спосіб синтезу похідних 4-хлорфеноксіоцтової кислоти, що передбачає сплавлення хлороцтової кислоти з 4-хлорфенолом з добавкою концентрованого розчину лугу, тривалу витримку і відділення похідного феноксіоцтової кислоти у вигляді натрієвої солі [1]. Тривалість перелічених операцій складає 4-5 годин.

Недоліком даного способу є значна перевитрата дорогої вихідної хлороцтової кислоти за рахунок її гідролізу у лужному розчині, порівняно низький вихід цільової речовини і забруднення її побічними продуктами - діоксинами, що завжди утворюються при високотемпературних конденсаціях [2], довготривалість самої операції синтезу.

Відомий також спосіб синтезу похідних 4-хлорфеноксіоцтової кислоти, який передбачає лужну конденсацію хлороцтової кислоти з 4-хлорфенолом в двофазній толуольно-водній системі при кипінні з добавкою 0,1% гідроксиду тетраметиламонію (ТМАГ) як катализатора [3].

Недоліком даного способу також є значна перевитрата дорогої вихідної хлороцтової кислоти і для отримання задовільних виходів потрібно використовувати принаймні 1,5-1,6-мольний надлишок її в порівнянні з фенолом. Це значно погіршує економічні показники синтезу.

Задача корисної моделі: зниження витрат хлороцтової кислоти в синтезі 4-хлорфеноксіоцтової кислоти та її похідних.

Зазначена задача вирішується тим, що хлороцтова кислота при конденсації використовується у вигляді естеру, добре розчинного в толуолі, з можливою подальшою регенерацією вільної кислоти з продукту в умовах лужного гідролізу.

У порівнянні з прототипом спосіб, що заявляється, відрізняється тим, що в жорстких умовах конденсації естер хлороцтової кислоти повністю розчинений в толуолі і безпосередньо не контактує з водним розчином лугу. Завдяки цьому істотно знижується ступінь гідролізу хлору в естері і цю цінну речовину можна використовувати в синтезі без великого надлишку по відношенню до другого компонента (4-хлорфенолу). (В прототипі хлороцтова кислота знаходиться у водній фазі і при кипінні в досить значній мірі гідролізується надлишком лугу).

Для реалізації способу, що заявляється, проведена порівняльна характеристика різних режимів синтезу 4-хлорфеноксіоцтової кислоти.

Умови конденсації в синтезі похідних 4-хлорфеноксіоцтової кислоти були однакові в обох режимах (описані нижче). В одній з модифікацій пропонуваного режиму (16) після конденсації виконувався гідроліз отриманого естеру похідного феноксіоцтової кислоти, щоб можна було коректніше порівняти з режимом 2. (Це необов'язкова стадія, як зазначено вище, тому що естери феноксіоцтових кислот теж є регуляторами росту рослин і можуть бути цільовими речовинами синтезу).

У режимі 1 показаний вплив кількості доданого естеру хлороцтової кислоти на вихід цільового продукту. Модифікація 1а використовується для одержання як цільової речовини естеру 4-хлорфеноксіоцтової кислоти, а модифікація 1б -

(13) U
(11) 60619
(19) UA

для одержання 4-хлорфеноксіцтової кислоти у вигляді вільної кислоти.

Режим 2 приведений для порівняння з запропонованим. Методика точно відповідає описаній у прототипі.

Загальний спосіб синтезу похідних феноксіцтової кислоти здійснюється так:

Розраховані за прописом прототипу кількості 4-хлорфенолу і хлороцтової кислоти (режим 2) або її естеру (режим 1) розчиняли в такому об'ємі толуолу, щоб одержати розчин потрібної концентрації. Цей розчин нагрівали до 40-50°C при перемішуванні, додавали каталізатор і, виключивши нагрівання, доливали по краплях половинну кількість 40%-го розчину лугу, підтримуючи зазначену температуру. Тривалість процесу - близько 1 години.

Потім масу нагрівали до кипіння і протягом двох годин додавали луг, що залишився.

Далі в залежності від режиму:

за режимом 1а:

толуольний шар відокремлювали, промивали розведеним розчином лугу від домішки фенолу,

який не прореагував, висушували безводним натрій сульфатом і відганяли розчинник. Цільовий продукт (естер 4-хлорфеноксіцтової кислоти) залишається у вигляді в'язкої рідини.

за режимом 1б:

в суміш (до пункту "1а") додавали ще 50 г лугу у вигляді 20% розчину, замінювали зворотний холодильник на низхідний та кип'ятили суміш до повної відгонки толуолу, гідролізу Естеру і переходу цільового продукту в водну фазу. Далі як за режимом 2.

За режимом 2:

масу охолоджували до 40-60°C. Осад солі 4-хлорфеноксіцтової кислоти, що випав, відфільтровували на вакуум-фільтрі. Світлий осад промивали на фільтрі гарячим толуолом від речовин, що не прореагували, потім етилацетатом (від толуолу) і висушували.

Результати перевірки різних режимів синтезу похідних 4-хлорфеноксіцтової кислоти приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Вихід похідних 4-хлорфеноксіцтової кислоти при різних умовах синтезу

Режим / вихід (%)	1а (естер)	1б (сіль)	2 (прототип)
Мольне співвідношення хлороцтова кислота : фенол			
1,2:1,0	71	68	52
1,4:1,0	82	78	64
1,5:1,0	89	84	75
1,6:1,0	92	87	78

Як свідчать дані таблиці 1, запропонований спосіб ефективніший за прототип при будь-яких співвідношеннях вихідних речовин. Навіть при відносному зниженні кількості хлороцтової кислоти, що є метою нашої роботи, він дає змогу одержати більший вихід цільової речовини. Найбільш доцільно використовувати мольне співвідношення хлороцтова кислота: 4-хлорфенол в інтервалі 1,5:1...1,4:1.

В разі зменшення кількості введеної хлороцтової кислоти до 1,2:1 вихід продукту становить менше виходу за прототипом (при мольному співвідношенні хлороцтова кислота: 4-хлорфенол 1,6:1) і, хоча можна значно зекономити на хлороцтовій кислоті, але не доотримуємо більш цінного продукту.

В разі збільшення кількості введеної хлороцтової кислоти до 1,6:1 вихід продукту значно вище виходу за прототипом, однак тоді задача корисної моделі не досягається.

Порівняно з прототипом запропонований спосіб має наступні переваги:

- зменшена кількість хлороцтової кислоти, яка використовується в синтезі як вихідна речовина відносно фенолу

- підвищений вихід цільового продукту реакції.

Щоб показати економічний ефект від застосування запропонованого способу, нижче подана таблиця порівняння результатів синтезу по новому способу і прототипу (для прикладу взято режим 1б із співвідношенням хлороцтова кислота : 4-хлорфенол 1,4:1,0):

Речовина	Запропонований спосіб		За прототипом	
	Маса, г	Вартість*, грн	Маса, г	Вартість*, грн
4-хлорфенол	87,0	10,07	87,0	10,07
хлороцтова кислота	88,8	13,76	100,6	15,59
КОН	134,0	2,33	134,0	2,33
ТМАГ	1,0	10,03	1,0	10,03
толуол	224	0,52	224	0,52
		36,71		38,55

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

На виготовлення 100 г (0,54 моль) 4-хлорфеноксіоцтової кислоти по новому способу витрачається реактивів в грошовому еквіваленті на 36,7 грн. проти 38,6 грн. за прототипом.

Таким чином, економічний ефект від застосування пропонованого способу полягає у заощадженні хлороцтової кислоти під час синтезу і підвищенні виходу цільової речовини і досягає приблизно 5%.

Джерела інформації:

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

2. Arthur L. Craigmill (University of California, Davis) Dichlorophenoxyacetic acid, 1.1.1.2 Contaminants in 2,4-D herbicides. (CA 95616) www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc29.htm

3. Спосіб синтезу 4-хлорфеноксіоцтової кислоти. Деклараційний патент 4161 на корисну модель. - 2005, Бюл. №1.