



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальністю
власника
патенту

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ 4-ХЛОРФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 2004021122

(22) 17.02.2004

(24) 17.01.2005

(46) 17.01.2005, Бюл. № 1, 2005 р.

(72) Ляшенко Євген Володимирович, Іванов Володимир Олександрович

(73) Ляшенко Євген Володимирович, Іванов Володимир Олександрович

(57) Спосіб синтезу 4-хлорфеноксіоцтової кислоти,

який передбачає конденсацію хлороцтової кислоти з хлорфенолом в присутності лугу у розчині, витримку при кипінні, відділення цільового продукту, який відрізняється тим, що синтез проводиться в двофазній толуольно-водній системі, причому вихідні органічні речовини використовуються у вигляді 50 %-го розчину в толуолі, а їх конденсація проводиться протягом 2 годин при кипінні з добавкою 0,1 % гідроксиду тетраметиламонію.

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

Відомий класичний спосіб синтезу похідних феноксіоцтової кислоти, що передбачає сплавлення хлороцтової кислоти з фенолами з добавкою концентрованого розчину лугу, тривалу витримку і відділення цільового продукту [1]. Тривалість перелічених операцій складає 4-5 годин.

Недоліком даного способу є забруднення цільової речовини побічними продуктами - діоксинами, що завжди утворюються при високотемпературних конденсаціях [2] і довготривалість самої операції синтезу.

Відомий також більш простий і менш трудомісткий спосіб синтезу похідних феноксіоцтової кислоти, зокрема 4-хлорфеноксіоцтової кислоти [3].

Він передбачає наступні операції: конденсацію хлороцтової кислоти з хлорфенолом в присутності лугу у водному розчині, витримку при кипінні і відділення цільового продукту.

Від попереднього він принципово не відрізняється, хоча конденсація ведеться у розчиннику і тривалість процесу зменшена.

Недоліком цього способу є те, що

чистоти 4-хлорфеноксіоцтової кислоти і полегшення процесу виділення цільової речовини.

Поставлена задача досягається тим, що синтез проводиться в двофазній толуольно-водній системі, причому вихідні органічні речовини використовуються у вигляді 50%-го розчину в толуолі, а їх конденсація проводиться на протязі 2 годин при кипінні з добавкою 0,1% гідроксиду тетраметиламонію.

Порівняно з прототипом спосіб, що заявляється, відрізняється тим, що синтез проводиться в двофазній рідкій системі, що перешкоджає руйнуванню вихідних речовин, підвищує вихід 4-хлорфеноксіоцтової кислоти і затримує небажані побічні продукти синтезу в органічній фазі, причому в якості органічної фази використовують толуол, у якому розчиняються вихідні органічні речовини з утворенням 50%-го розчину, а для скорочення часу конденсації до 2 годин добавляють 0,1% гідроксиду тетраметиламонію.

Для реалізації заявляемого способу проведення порівняльна характеристика різних режимів синтезу 4-хлорфеноксіоцтової кислоти.

У режимі 1 показаний вплив кількості доданого толуолу на вихід і чистоту 4-хлорфеноксіоцтової кислоти, що утворюється. Толуол служить розчинником вихідних органічних речовин (4-хлорфенолу і хлороцтової кислоти). Тому чим більш концентрованим є цей розчин, тим кількість толуолу в

масу цільового продукту. Кількості толуолу і каталізатора узяті оптимальними за результатами режимів 1 і 2.

Експеримент. Розраховані по прописі прототипу кількості 4-хлорфенолу і хлороцтової кислоти розчиняли в такому об'ємі толуолу, щоб одержати розчин потрібної концентрації. Розчин нагрівали до 40-50 °С 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 зазначеного в таблиці часу (різного для різних режи-

мів) отримували шар фільтрату темний (основні побічні продукти знаходяться саме в ньому).

Світлий осад промивали на фільтрі гарячим толуолом від непрореагувавших речовин, потім етилоцетатом (від толуолу) і висушували. Колір отриманої солі 4-хлорфеноксіцтової кислоти майже безбарвний. Для аналізу чистоти її без спеціального очищення перекристалізацією переводили у вільну 4-хлорфеноксіцтову кислоту розчиненням у хлороводневій кислоті і хроматографували на пластинках Сілуфол UV-254.

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

Таблиця 1

Режим*	1А	1Б	1В	2А	2Б	2В	3А	3Б	3В
Вихід, %	60-62	55-60	58-60	60-62	65-67	65-67	65-67	78-80	80-82
Чистота **	4-5	4	3-4	4-5	4-5	4	4-5	5	4
Примітка						грузла маса			утрати толуолу

* Режим 1А: 25%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 1Б: 50%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 1В: 75%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 2А: 25%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 2Б: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 2В: 75%-ий розчин в толуолі, 0,2% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 3А: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 3Б: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 2 година

Режим 3В: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 4 година

** оцінювалася методом тонкошарової хроматографії по п'ятибальній шкалі

Як свідчать дані таблиці 1, найбільш доцільно використовувати приблизно 50%-ий розчин вихідних речовин у толуолі, 0,1% ТМАГ і витримувати реакційну масу при кипінні протягом 2 годин (режим 3Б).

В разі зменшення кількості доданого толуолу (підвищення концентрації вихідних речовин у толуолі) (режими №№1В, 2В) технічно ускладнюється перемішування маси і трохи погіршується якість кінцевого продукту, хоча вихід практично не змінюється.

В разі збільшення кількості доданого толуолу (зниження концентрації вихідних речовин у толуолі) (режими №№1А, 2А) якість кінцевого продукту трохи підвищується, однак вихід у деяких дослідах знижується. До того ж виникають проблеми з утилізацією надлишкової кількості толуолу.

Порівнюючи результати синтезу по режимах 2А, 2Б, 2В, слід зробити висновок, що 0,1... 0,2% ТМАГ є оптимальною концентрацією.

В разі зменшення її до 0,05% помітно знижується вихід цільової речовини, а збільшення її ви-

ще 0,2% недоцільно з економічної точки зору (в інтервалі 0,1... 0,2% вихід змінюється несуттєво).

Найсильніший вплив на вихід продукту має тривалість витримки реакційної маси. В разі зменшення її до 1 години сильно знижується вихід цільової речовини, а збільшення її до 4 годин вихід підвищує вже несуттєво, але вимагає значного ускладнення апаратури для уповільнення толуолу, що випаровується.

Порівняно з прототипом пропонуємий спосіб має наступні переваги:

- підвищується чистота 4-хлорфеноксіцтової кислоти за рахунок утримання побічних продуктів синтезу толуольним розчинником

- зменшується тривалість операції синтезу на 1-2 години за рахунок ТМАГ

Економічний ефект від застосування пропонуємого способу полягає у наступному.

На виготовлення 100 г 4-хлорфеноксіцтової кислоти однакової чистоти по новому способу витрачається реактивів в грошовому еквіваленті на 38,6 грн проти 50,3 грн. за прототипом.

Речовина
4-хлорфенол
хлороцтова кислота
КОН
ТМАГ
толуол

Речовина
4-хлорфенол
хлороцтова кислота
NaOH
HCl
CH ₃ CN**

* За даними каталога «Химические реагенты»

Перерахунок у гривні виконаний за коефіцієнтами курсу

** розчинник для перекристалізації, що



УКРАЇНА

(19) UA (11) 4161 (13) U

(51) 7 C07C43/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальністю
власника
патенту

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ 4-ХЛОРФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 2004021122
(22) 17.02.2004
(24) 17.01.2005
(46) 17.01.2005, Бюл. № 1, 2005 р.
(72) Ляшенко Євген Володимирович, Іванов Володимир Олександрович
(73) Ляшенко Євген Володимирович, Іванов Володимир Олександрович
(57) Спосіб синтезу 4-хлорфеноксіцткової кислоти,

2

який передбачає конденсацію хлороцткової кислоти з хлорфенолом в присутності луку у розчині, витримку при кипінні, відділення цільового продукту, який відрізняється тим, що синтез проводиться в двофазній толуольно-водній системі, причому вихідні органічні речовини використовуються у вигляді 50 %-го розчину в толуолі, а їх конденсація проводиться протягом 2 годин при кипінні з добавкою 0,1 % гідроксиду тетраметиламонію.

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

Відомий класичний спосіб синтезу похідних феноксіцткової кислоти, що передбачає сплавлення хлороцткової кислоти з фенолами з добавкою концентрованого розчину луку, тривалу витримку і відділення цільового продукту [1]. Тривалість перелічених операцій складає 4-5 годин.

Недоліком даного способу є забруднення цільової речовини побічними продуктами - диоксинами, що завжди утворюються при високотемпературних конденсаціях [2] і довготривалість самої операції синтезу.

Відомий також більш простий і менш трудомісний спосіб синтезу похідних феноксіцткової кислоти, зокрема 4-хлорфеноксіцткової кислоти [3].

Він передбачає наступні операції: конденсацію хлороцткової кислоти з хлорфенолом в присутності луку у водному розчині, витримку при кипінні і відділення цільового продукту.

Від попереднього він принципово не відрізняється, хоча конденсація ведеться у розчиннику і тривалість процесу зменшена.

Недоліком цього способу є те, що

- 1) вихід продукту низький
- 2) чистота 4-хлорфеноксіцткової кислоти недостатня за рахунок виділення більшості побічних продуктів з водного розчину разом з цільовим продуктом.

Задача корисної моделі - підвищення виходу і

чистоти 4-хлорфеноксіцткової кислоти і полегшення процесу виділення цільової речовини.

Поставлена задача досягається тим, що синтез проводиться в двофазній толуольно-водній системі, причому вихідні органічні речовини використовуються у вигляді 50%-го розчину в толуолі, а їх конденсація проводиться на протязі 2 годин при кипінні з добавкою 0,1% гідроксиду тетраметиламонію.

Порівняно з прототипом спосіб, що заявляється, відрізняється тим, що синтез проводиться в двофазній рідкій системі, що перешкоджає руйнуванню вихідних речовин, підвищує вихід 4-хлорфеноксіцткової кислоти і затримує небажані побічні продукти синтезу в органічній фазі, причому в якості органічної фази використовують толуол, у якому розчиняються вихідні органічні речовини з утворенням 50%-го розчину, а для скорочення часу конденсації до 2 годин добавляють 0,1% гідроксиду тетраметиламонію.

Для реалізації заявляемого способу проведена порівняльна характеристика різних режимів синтезу 4-хлорфеноксіцткової кислоти.

У режимі 1 показаний вплив кількості доданого толуолу на вихід і чистоту 4-хлорфеноксіцткової кислоти, що утворюється. Толуол служить розчинником вихідних органічних речовин (4-хлорфенолу і хлороцткової кислоти). Тому чим більш концентрованим є цей розчин, тим кількість толуолу в ньому менше (у режимі 1В менше, ніж у 1А).

У режимі 2 показаний вплив концентрації каталізатора (ТМАГ) на вихід і чистоту цільового продукту (порівняно з 1-им режимом). Каталізатор прискорює реакцію, дозволяє закінчити її за більш

(13) U

(11) 4161

(19) UA

короткий проміжок часу. Його концентрація послідовно підвищується в дослідах 2А- 2Б- 2В.

Режим 3 досліджував вплив часу високотемпературної стадії синтезу (при кипінні) на вихід і чистоту цільового продукту. Кількості толуолу і каталізатора узяті оптимальними за результатами режимів 1 і 2.

Експеримент. Розраховані по прописі прототипу кількості 4-хлорфенолу і хлороцтової кислоти розчиняли в такому об'ємі толуолу, щоб одержати розчин потрібної концентрації. Розчин нагрівали до 40-50 °С 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 зазначеного в таблиці часу (різного для різних режи-

мів) додавали луг, що залишився. Масу охолоджували до 40-60°С и осад солі 4-хлорфеноксіцтової кислоти, що випав, відфільтровували на вакуум-фільтрі. Толуольний шар фільтрату темний (основні побічні продукти знаходяться саме в ньому).

Світлий осад промивали на фільтрі гарячим толуолом від непрореагувавших речовин, потім етилоцетатом (від толуолу) і висушували. Колір отриманої солі 4-хлорфеноксіцтової кислоти майже безбарвний. Для аналізу чистоти її без спеціального очищення перекристалізацією переводили у вільну 4-хлорфеноксіцтову кислоту розчиненням у хлороводневій кислоті і хроматографували на пластинках Сілуфол UV-254.

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

Таблиця 1

Режим*	1А	1Б	1В	2А	2Б	2В	3А	3Б	3В
Виход, %	60-62	55-60	58-60	60-62	65-67	65-67	65-67	78-80	80-82
Чистота **	4-5	4	3-4	4-5	4-5	4	4-5	5	4
Примітка						грузла маса			утрати толуолу

* Режим 1А: 25%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 1Б: 50%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 1В: 75%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 2А: 25%-ий розчин в толуолі, 0,05% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 2Б: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 2В: 75%-ий розчин в толуолі, 0,2% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 3А: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 1 година

Режим 3Б: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 2 година

Режим 3В: 50%-ий розчин в толуолі, 0,1% ТМАГ, витримка при кипінні 4 година

** оцінювалася методом тонкошарової хроматографії по п'ятибальній шкалі

Як свідчать дані таблиці 1, найбільш доцільно використовувати приблизно 50%-ий розчин вихідних речовин у толуолі, 0,1% ТМАГ і витримувати реакційну масу при кипінні протягом 2 годин (режим 3В).

В разі зменшення кількості доданого толуолу (підвищення концентрації вихідних речовин у толуолі) (режими №№1В, 2В) технічно ускладнюється перемішування маси і трохи погіршується якість кінцевого продукту, хоча вихід практично не змінюється.

В разі збільшення кількості доданого толуолу (зниження концентрації вихідних речовин у толуолі) (режими №№1А, 2А) якість кінцевого продукту трохи підвищується, однак вихід у деяких дослідах знижується. До того ж виникають проблеми з утилізацією надлишкової кількості толуолу.

Порівнюючи результати синтезу по режимах 2А, 2Б, 2В, слід зробити висновок, що 0,1... 0,2% ТМАГ є оптимальною концентрацією.

В разі зменшення її до 0,05% помітно знижується вихід цільової речовини, а збільшення її ви-

ще 0,2% недоцільно з економічної точки зору (в інтервалі 0,1... 0,2% вихід змінюється несуттєво).

Найсильніший вплив на вихід продукту має тривалість витримки реакційної маси. В разі зменшення її до 1 години сильно знижується вихід цільової речовини, а збільшення її до 4 годин вихід підвищує вже несуттєво, але вимагає значного ускладнення апаратури для уловлювання толуолу, що випаровується.

Порівняно з прототипом пропонуємий спосіб має наступні переваги:

- підвищується чистота 4-хлорфеноксіцтової кислоти за рахунок утримання побічних продуктів синтезу толуольним розчинником

- зменшується тривалість операції синтезу на 1-2 години за рахунок ТМАГ

Економічний ефект від застосування пропонуємого способу полягає у наступному:

На виготовлення 100 г 4-хлорфеноксіцтової кислоти однакової чистоти по новому способу витрачається реактивів в грошовому еквіваленті на 38,6 грн проти 50,3 грн. за прототипом.

5

4161

6

Пропонуємий способ

Речовина	Маса, г	Вартість*, грн
4-хлорфенол	87,0	10,07
хлороцтова кислота	100,6	15,59
KOH	134,0	2,33
TMAH	1,0	10,03
толуол	224	0,52
		38,55

За прототипом

Речовина	Маса, г	Вартість, грн
4-хлорфенол	143,3	16,61
хлороцтова кислота	125,7	19,38
NaOH	112,0	0,15
HCl	100	0,08
CH ₃ CN**	280	14,05
		50,27

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

** розчинник для перекристалізації, щоб досягнути однакової чистоти з пропонуємим способом

Комп'ютерна верстка А Крулевский

Підписи

Тираж 37 прим

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

