

Hydroformylácia 2,4-dichlórfenylalyléteru Príprava kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovej a γ -fenoxy-maslovej

J. STŘEŠINKA, V. MACHO, E. J. MISTRÍK

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Študoval sa vplyv reakčných podmienok na hydroformyláciu 2,4-dichlórfenylalyléteru. Z produktov hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru a alylfenyléteru sa pripravila kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová a γ -fenoxy-maslová. Kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslové technickej čistoty, pripravené z alylfenyléteru a 2,4-dichlórfenylalyléteru, majú vyhovujúce herbicídne účinky.

Substituované kyseliny γ -fenoxy-maslové, najmä kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová a γ -(2-metyl-4-chlórfenoxy)maslová sa používajú v poľnohospodárstve vo forme sodných solí alebo iných derivátov ako selektívne herbicídy [1—3]. Priemyselne sa vyrábajú reakciou príslušného alkalického fenolátu s γ -butyrolaktónom [4, 5], prípadne chloráciou kyseliny γ -fenoxy-maslovej alebo γ -(2-metyl-fenoxy)maslovej.

Už dávnejšie sme zistili [6, 7], že kyselina γ -fenoxy-maslová a jej deriváty sa dajú pripraviť oxidáciou produktov hydroformylácie zodpovedajúcich alylfenyléterov [8].

Experimentálna časť

Použité látky

2,4-Dichlórfenylalyléter sa pripravil reakciou 1142 g 2,4-dichlórfenolu za prítomnosti 500 g acetónu a 560 g 50 % vodného roztoku hydroxidu sodného so 636 g alylchloridu pri teplote 55 °C počas 15 hod. Destiláciou organickej vrstvy sa získalo 1150 g 2,4-dichlórfenylalyléteru o b. v. = 121,6 °C/8 torr; hydroxylové číslo = 0; d_4^{20} = 1,2602 g/cm³; n_D^{20} = 1,5536; MR_{zist.} = 51,61; MR_{vypoč.} = 51,07. Výťažok je 80,8 %.

Alylfenyléter o b. v. = 84—85 °C/19 torr sme už špecifikovali [8]. Ekvimolárnu zmes *kysličníka uhoľnatého s vodíkom* (syntézny plyn) a *oktokarboxyl dvojkobaltu* sme už špecifikovali [9].

Toluén chem. čistý (Lachema, n. p.), čistený povarením s 0,2 % hmot. sodíka počas 12 hod. a rektifikovaný; b. v. = 110—110,5 °C/756 torr; d_4^{20} = 0,8659 g/cm³; n_D^{20} = 1,4952.

Produkt hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru: CHO = 8,6 % hmot.; CHO_{viaz.} = 0,30 % hmot.; OH = 1,3 % hmot.; číslo kyslosti = 8,3 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 184,4 mg KOH/g; brómové číslo = 6,6 g Br/100 g.

Produkt hydroformylácie alylfenyléteru: CHO = 11,0 % hmot.; CHO_{viaz.} = 0,6 % hmot.; OH = 3,5 % hmot.; číslo kyslosti = 0,1 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 7,6 mg KOH/g; dvojitá väzba = 0,7 g CH₃COOH/100 g.

Kyselina γ -fenoxy-maslová sa pripravila z fenolátu draselného a z γ -butyrolaktónu podľa A. W. Watsona [5]; číslo kyslosti = 307,8 mg KOH/g (teoreticky 311,3 mg KOH/g); b. t. = 62,2—63,1 °C (literatúra uvádza b. t. 64 °C [10] a 65—66 °C [11, 12]). Pre chloráciu nebola ďalej čistená.

Kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová sa pripravila z 2,4-dichlórfenolátu draselného a z γ -butyrolaktónu. Viacnásobnou kryštalizáciou zo 60 % metanolu sa získala kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová s b. t. = 118,4—119,1 °C.

Analýza

Pre $C_{10}H_{10}Cl_2O_3$ ($M = 249,09$)

vypočítané: 28,46 % Cl;

zistené: 28,35 % Cl.

Kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová sa pripravila oxidáciou produktu hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru kyslíčnikom strieborným pri teplote 60 °C počas 180 min. s výťažkom 92,5 %, počítané na aldehyd; b. t. = 107—110 °C; číslo kyslosti = 215 mg KOH/g. Niekoľkonásobnou kryštalizáciou sa získala kyselina s b. t. = 118,6—119,2 °C. Jej infračervené absorpčné spektrum súhlasí so spektrom kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovej, pripravenej z 2,4-dichlórfenolátu sodného a z γ -butyrolaktónu.

Analýza

Pre $C_{10}H_{10}Cl_2O_3$ ($M = 249,09$)

vypočítané: 28,46 % Cl;

zistené: 28,30 % Cl.

Kyselina γ -fenoxy-maslová sa pripravila z fenolátu draselného a z γ -butyrolaktónu o b. t. = 65,7—66,4 °C.

Analýza

Pre $C_{10}H_{12}O_3$ ($M = 180,196$)

vypočítané: 66,7 % C, 6,7 % H;

zistené: 66,7 % C, 6,5 % H.

Kyselina γ -fenoxy-maslová z oxoprojektu s b. t. = 58—61 °C sa získala oxidáciou produktov hydroformylácie alylfenyléteru kyslíčnikom strieborným pri teplote 60 °C a reakčnej dobe 180 min. vo výške 90 % výťažku na aldehydy. Viacnásobnou kryštalizáciou zo 60 % metanolu sa pripravila kyselina γ -fenoxy-maslová s b. t. = 65,7—66,2 °C.

Analýza

Pre $C_{10}H_{12}O_3$ ($M = 180,196$)

vypočítané: 66,7 % C, 6,7 % H;

zistené: 66,8 % C, 6,8 % H.

Kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová sa pripravila chloráciou kyseliny γ -fenoxy-maslovej v tetrachlóretáne plynným chlórrom za prítomnosti 0,6 % hmot. jódu pri teplote 40—65 °C. Po premytí vodou a sušení pri teplote 80—90 °C sa získala kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová technickej čistoty s b. t. = 118—121 °C.

*Analýza*Pre $C_{10}H_{10}Cl_2O_3$ ($M = 249,09$)

vypočítané: 28,46 % Cl;

zistené: 29,5 % Cl.

Hydroxid sodný, metanol, tetrachlórétán a kyselina sírová boli čistoty p. a.

 γ -Butyrolaktén mal b. v. = 89—90 °C/12 torr; $d_4^{20} = 1,1279$ g/cm³; $n_D^{20} = 1,4363$.*Pracovný postup*

Pracovný postup pri hydroformylácii sme už opísali [8]. Oxidácia produktov hydroformylácie sa uskutočňovala kyslíčnikom strieborným. Do zmesi roztoku hydroxidu sodného a kyslíčnika strieborného sa po stanovenú dobu pridával oxoprodukt a po ukončení dávkovania sa obsah banky miešal ešte 30 min. Odstránené striebro sa premylo horúcou vodou, filtráty sa spojili, prečistili sa aktívnym uhlím a okyslili sa 30 % kyselinou sírovou na pH 1—2. Kyselina získaná z produktu hydroformylácie alylfenyléteru sa po premytí vodou sušila nad kyslíčnikom fosforečným a kyselina získaná z produktu hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru sa sušila pri teplote 80—90 °C.

Analytické metódy, ktoré sme použili pri hodnotení produktov hydroformylácie alylfenyléteru, ako aj stanovenie bodu topenia a prípravu infračervených spektier sme opísali v práci [8]. Obsah dvojitych väzieb v produktoch hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru sa stanovoval bromačne [13]. Číslo kyslosti kyseliny sa stanovilo titračne [14].

Výsledky a diskusia

Vplyv teploty na hydroformyláciu 2,4-dichlórfenylalyléteru za prítomnosti 0,2 % hmot. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu pri reakčnej dobe 30 min. je uvedený v tab. 1. Z výsledkov pokusov 1—4 vidíme, že maximálny obsah aldehydov C_{10} , vypočítaný z obsahu formylových skupín, dosahuje sa pri reakčnej teplote 140 °C. Pri teplote 160 °C, ako je zrejmé z pokusu 1 alebo 5, dochádza k vedľajším alebo následným reakciám za tvorby nenasýtených zlúčenín, čo sa prejavuje zvýšením brómového čísla oxoproduktu. Vplyv toluénu ako rozpúšťadla na hydroformyláciu 2,4-dichlórfenylalyléteru (v hmotnostnom pomere 1 : 1) a 0,2 % hmot. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu je zrejmý z pokusov 5—13 v tab. 1. Za podmienok pokusov 5—9 sa dosahuje pri reakčnej dobe 30 min. najvyšší obsah aldehydov C_{10} pri teplote 150 °C. Predĺženie reakčnej doby z 30 min. na 60 min. (pokusy 10—13) spôsobuje zvýšenie množstva aldehydov C_{10} , zatiaľ čo pri teplotách vyšších ako 130 °C sa obsah aldehydov znižuje. Porovnaním výsledkov získaných pri hydroformylácii 2,4-dichlórfenylalyléteru bez rozpúšťadla (pokusy 5—13) vidíme, že rozpúšťadlo priaznivo ovplyvňuje tvorbu aldehydov C_{10} , podobne ako je to pri hydroformylácii alylfenyléteru [8]. Takisto obsah kyselín, acetátov a esterov, ako aj zvyšovanie tvorby nenasýtených zlúčenín v oxoprodukte

Tabuľka 1

Reakčné podmienky a výsledky hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru

Číslo pokusu	Teplota (°C)	Reakčná doba (min.)	Vlastnosti produktov							Konverzia (%)	Selektivita na aldehydy C ₁₀ (% hmot.)
			CHO (% hmot.)	CHO viaz. (% hmot.)	OH (% hmot.)	číslo			obsah aldehydov (% hmot.)		
						kyslosti (mg KOH/g)	zmydelnenia (mg KOH/g)	brómové (g Br/100 g)			
1	160	30	5,60	0,90	2,2	4,1	109,4	15,1	46,0	—	—
2	150	30	8,20	0,50	3,7	7,6	158,9	6,4	66,5	92,1	71,5
3	140	30	8,60	0,30	1,3	8,3	184,4	6,6	69,7	91,9	75,2
4	130	30	7,0	0	1,1	2,3	155,0	26,0	58,5	68,0	82,7
5	160	30	6,1	0,1	1,2	8,3	79,7	18,4	49,2	—	—
6	150	30	6,2	0	0,7	0,3	100	3,6	50,1	91,1	—
7	140	30	5,7	0	2,20	—	74,8	3,9	46,1	90,3	94,8
8	130	30	4,5	0,1	1,60	4,60	68,8	10,3	36,8	74,6	91,4
9	120	30	1,2	—	—	—	—	29,6	10,1	27,1	66,5
10	150	60	5,60	0	1,2	0,3	90,7	4,3	45,0	—	—
11	140	60	5,40	0,4	0,60	2,2	100,2	0,9	43,4	97,8	83,6
12	130	60	5,90	0	0,50	—	—	4,6	47,4	88,7	99,1
13	120	60	2,90	0	0,60	11,2	82,2	dvojité väzby 7,3	23,3	50,6	84,7

*Reakčné podmienky:*pokus 1—4: 50 g 2,4-dichlórfenylalyléteru, 0,29 g Co₂(CO)₈,pokus 5—13: 30 g 2,4-dichlórfenylalyléteru, 0,174 g Co₂(CO)₈, 30 g toluénu,

pokus 1—13: syntézný plyn 170 atp/20 °C.

poukazuje na podobný priebeh hydroformylácie alylfenyléteru i 2,4-dichlórfenylalyléteru.

Hydroformyláciou 2,4-dichlórfenylalyléteru by mali teoreticky vznikáť ako hlavné produkty γ -(2,4-dichlórfenoxy)butyraldehyd, β -(2,4-dichlórfenoxy)- α -metylpropiónaldehyd a ich oxidáciou kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová a β -(2,4-dichlórfenoxy)- α -metylpropiónová.

Je známe [13], že z kyselín ω -(2,4-dichlórfenoxy)karboxylových sú pre použitie ako herbicidy vhodné len tie kyseliny, ktoré majú párny počet uhlíkových atómov v alifatickom reťazci. Predpokladaná kyselina β -(2,4-dichlórfenoxy)- α -metylpropiónová by mala byť preto rovnako biologicky neaktívna ako kyselina β -(2,4-dichlórfenoxy)propiónová [15].

Oxidáciou produktov hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru pri použití kyslíčnika strieborného sme získali kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslové približne rovnakej kvality ako technická kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslová, pripravená z 2,4-dichlórfenolátu draselného a z γ -butyrolaktónu [4]. Niekoľkonásobnou kryštalizáciou sa získala kyselina γ -(2,4-dichlórfenoxy)-

maslová identická s kyselinou, pripravenou z 2,4-dichlórfenolátu draselného a z γ -butyrolaktónu.

Ako sme uviedli v práci [8], produkt hydroformylácie alylfenyléteru obsahuje γ -fenoxybutyraldehyd, oxidáciou ktorého možno pripraviť kyselinu γ -fenoxy-maslovú a jej chloráciou kyselinu γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovú. Zistili sme, že kyselina γ -fenoxy-maslová, pripravená oxidáciou produktov hydroformylácie alylfenyléteru kysličníkom strieborným, je rovnakej kvality ako kyselina, získaná z alkalického fenolátu a z γ -butyrolaktónu. Niekoľkonásobnou kryštalizáciou zo 60 % metylalkoholu sme pripravili kyselinu γ -fenoxy-maslovú, ktorá je identická s kyselinou, získanou z fenolátu draselného a z γ -butyrolaktónu.

Chloráciu kyselín γ -fenoxy-maslových, pripravených z produktov hydroformylácie alylfenyléteru, ako aj klasickým postupom, vznikajú za použitia 0,6 % hmot. jódu kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslové, ktoré kvalitou zodpovedajú kyseline γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovej technickej čistoty, získanej z alkalického 2,4-dichlórfenolátu a z γ -butyrolaktónu.

Biologické účinky kyselín sa sledovali [16] koreňovým testom na uhorkách a postrekovacím testom na rajčiakoch. Zistilo sa, že medzi skúšanými vzorkami kyselín γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslových, pripravených z produktov hydroformylácie 2,4-dichlórfenylalyléteru a alylfenyléteru, ako aj z fenolátu draselného a 2,4-dichlórfenolátu draselného, nie sú význačnejšie rozdiely. Povahou účinku sú všetky skúmané vzorky identické.

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНИЛАЛЛИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛУЧЕНИЕ γ -(2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИ)-МАСЛЯНОЙ И γ -ФЕНОКСИМАСЛЯНОЙ КИСЛОТ

И. Стржешина, В. Махо, Э. Ю. Мистрик

Исследовательский институт петрохимии,
Новоки

Найдено, что прерывными опытами гидроформилирования 2,4-дихлорфенилаллилового эфира в присутствии 0,2 вес. % кобальта в виде дикобальтоктакарбонила и при продолжительности реакции 30 минут достигается максимальное содержание C_{10} альдегидов в оксипродукте 69,7 % при температуре 140°. Выше этой температуры происходят, как и при гидроформилировании аллилфенилового эфира, побочные реакции вследствие образования ненасыщенных соединений. При гидроформилировании 2,4-дихлорфенилаллилового эфира растворитель показывает благоприятное действие на выходы C_{10} альдегидов. γ -(2,4-дихлорфенокси)-масляная и γ -феноксимасляная кислоты, полученные окислением продуктов гидроформилирования 2,4-дихлорфенилаллилового эфира или аллилфенилового эфира, после нескольких кристаллизаций идентичны кислотам, полученным из соответствующего щелочного фенолята и γ -бутиролактона. В гербицидной активности образцов γ -(2,4-дихлорфенокси)-масляных кислот, полученных из продуктов гидроформилирования 2,4-дихлорфенилал-

лилового эфира и аллилфенилового эфира или же реакцией фенолята натрия и дихлорфенолята калия с γ -бутиролактоном, нет существенных различий.

Перевел М. Федоронько

HYDROFORMYLIERUNG DES 2,4-DICHLORPHENYLALLYLÄTHERS HERSTELLUNG DER γ -(2,4-DICHLORPHENOXY)-BUTTERSÄURE UND DER γ -PHENOXYBUTTERSÄURE

J. Střešinka, V. Macho, E. J. Mistrik

Forschungsinstitut für Petrochemie,
Nováky

Durch diskontinuierliche Versuche der Hydroformylierung des 2,4-Dichlorphenylallyläthers wurde festgestellt, daß in Gegenwart von 0,2 Gew.-% Co in Form von Dikobaltoctocarbonyl und bei einer Reaktionsdauer von 30 min. ein maximaler Aldehyd-gehalt C_{10} von 69,7 % im Oxoprodukt bei der Temperatur von 140 °C erreicht wird. Oberhalb dieser Temperatur verlaufen, analog wie bei der Hydroformylierung des Allylphenyläthers Nebenreaktionen unter Bildung ungesättigter Verbindungen. Bei der Hydroformylierung des 2,4-Dichlorphenylallyläthers beeinflußt das Lösungsmittel günstig die Ausbeuten an Aldehyden C_{10} . Die γ -(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure und die γ -Phenoxybuttersäure, die durch Oxydation der Produkte der Hydroformylierung des 2,4-Dichlorphenylallyläthers, des Allylphenyläthers, und durch mehrmalige Umkristallisation hergestellt wurden, sind mit jenen Säuren identisch, die aus dem zugehörigen Alkaliphenolat und γ -Butyrolacton erhalten wurden. In den herbiziden Wirkungen bestehen zwischen den untersuchten Proben der γ -(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäuren, die aus den Produkten der Hydroformylierung des 2,4-Dichlorphenylallyläthers und des Allylphenyläthers, oder durch Reaktion des Kaliumphenolats und Kaliumdichlorphenolats mit γ -Butyrolacton hergestellt wurden, keine bemerkenswerteren Unterschiede.

Übersetzt von K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Woodford E. K., *Weed Control Handbook*, 13. Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford 1960.
2. Melnikov M. N., Baskarov J. A., *Chimija gerbicidev i regulatorov rosta rastenij*, 416. Goschimizdat, Moskva 1962.
3. Synerholm M. E., Zimmermann P. W., *Contrib. Boyce Thompson Inst.* **14**, 369 (1947).
4. Bäumlér R., Gräfinger G., Hausmann H., DRP 741 687 (1939).
5. Watson A. W., DAS, 1 060 185 (1959).
6. Marko M., Střešinka J., Macho V., Gregor F., Čs. pat. 109 618 (1964).
7. Marko M., Střešinka J., Macho V., Gregor F., Čs. pat. 110 106 (1964).
8. Střešinka J., Marko M., Macho V., *Chem. zvesti* **22**, 263 (1968).
9. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **15**, 830 (1961).
10. Reppe W., *Ann.* **596**, 158 (1954).

11. Eckstein Z., Sobôtka W., *Przem. Chem.* **37**, 537 (1958).
12. Fawcett C. H., Spencer D. M., Wein R. L., *Ann. Appl. Biol.* **43**, 553 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 6729i (1956).
13. Šingliar M., Neuvěřejnené výsledky.
14. Leminger O., Farský M., Pokorná J., Neuvěřejnené výsledky.
17. Synerholm M. E., Zimmermann P. W., *Contrib. Boyce Thompson Inst.* **14**, 369 (1947); *Chem. Abstr.* **41**, 4132 (1947).
15. Fawcett C. H., Ingram J. M. A., Wein R. L., *Nature* **170**, 887 (1952).
16. Střešinka J., *Příprava kyseliny γ -(2,4-dichlórfenoxy)maslovej oxosyntézou*. Kandi-
dátska dizertačná práca, Nováky 1965.

Do redakcie došlo 15. 6. 1967

V revidovanej podobe 26. 2. 1968

Adresa autorov:

Ing. Josef Střešinka, CSc., Ing. Vendelín Macho, DrSc., Ing. Edmund Juraj Mistrík, CSc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.