



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00977**

(22) Data de depozit: **10/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2019** BOPI nr. **10/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/09/2015** BOPI nr. **9/2015**

(73) Titular:  
• **ROMCHIM PROTECT S.A., NR.288,**  
**COMUNA FILIPEȘTI, BC, RO**

(72) Inventatori:  
• **ONISCU CORNELIU, STR.SF.LAZĂR**  
**NR.1, BL. GHICA VODĂ, SC.1 B, ET.2,**  
**AP.7, IAȘI, IS, RO;**  
• **ONISCU GABRIEL-CORNELIU,**  
**WOODHALL BANK 16, EDINBURG, GB**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 4713489**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A ACIDULUI**  
**4-CLORO-2-AMINOSULFONIL-FENOXIACETIC**



# RO 130564 B1

1 Prezenta invenție se referă la un nou procedeu de preparare a acidului 4-cloro-2-  
aminosulfonil-fenoxiacetic, substanță cu valoroase proprietăți biostimulatoare pentru culturi  
3 vegetale, plecând de la 4-cloro-fenoxiacetat de metil/etil/propil, utilizând în prima etapă, de  
clorosulfonare, acid clorosulfonic sau acid clorosulfonic și un agent de clorurare, în prezența  
5 acidului sulfamic, urmată de amonoliză și hidroliză.

Este cunoscut procesul de clorosulfonare a derivaților aromatici, substituiți în nucleu  
7 cu atomi de iod, clor, brom, grupări alchil (C1-C4), nitro, acetamido, carboxil, cu acid  
clorsulfonic și clorură de tionil (M. Meier și W. Tronich, 1992).

9 De asemenea, este cunoscut faptul că în procesul de clorosulfonare se formează  
sulfone care reduc randamentele în sulfocloruri, iar adaosul de inhibitori de sulfone înlătură  
11 acest dezavantaj. Printre inhibitorii de sulfone se remarcă sulfatul de amoniu, clorura de  
sodiu, clorura de amoniu, DMF, piridina, acidul sulfamic. Ultimul oferă rezultatele cele mai  
13 bune (Meier și Tronich, 1992).

Este cunoscut și procedeu de preparare a acidului 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic  
15 prin clorosulfonarea esterilor acidului 4-clor-fenoxiacetic cu un exces de 7 mol de acid  
clorsulfonic, la rece cu perfectare la 45...50, urmată de amidare cu amoniac, hidroliza  
17 alcalină și precipitare în mediu puternic acid (Oniscu, 1969).

Acest procedeu prezintă însă dezavantajul unor randamente relative reduse datorită  
19 formării derivaților secundari tip sulfone, consum mare de reactanți, generări de debite mari  
de ape reziduale.

21 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de  
sinteză a acidului 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic cu performanțe ridicate, consum redus  
23 de materii prime, recircularea subproduselor, reducerea consumului de apă, debite mici de  
ape reziduale.

25 Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantaje menționate prin aceea că se aduc  
în contact 4-clor-fenoxiacetatul de etil/metil/propil și acidul clorsulfonic în raport molar de  
27 1/3:1/7 la temperaturi de -5...+50°C timp de 30...45 min, după care se adaugă acid sulfamic  
0,2-8% (față de ester), se ridică temperatura la 25...300°C și se adaugă agentul de clorurare  
29 (SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>) în raport molar: agent de clorurare/ester 4-clor-fenoxiacetic de 0,5...3.  
Se ridică temperatura până la 500°C și se menține 3...4 h, după care se răcește la 0...100°C,  
31 se diluează cu apa când se separă esterul sulfoclorurat cu randamente de 90-95%.

4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetatul de metil/etil/propil rezultat de la clorosulfonare  
33 se dizolvă în solvent organic de tip acetona, metil-etil-cetona, metil-terțbutil eter, de preferință  
acetona, se tratează cu amoniac la temperatura de 10...155°C, se agită la această  
35 temperatură timp de 30...40 min, după care se diluează cu apă când precipita 4-clor-2-  
aminosulfonil fenoxiacetat. Acesta se separă, se supune hidrolizei cu soluție diluată de  
37 NaOH și în final prin acidulare cu acid sulfuric diluat sau clorhidric diluat rezultă acidul 4-clor-  
2-sulfonamido-fenoxiacetic, care după recristalizare are puritate 98% și un randament global  
39 de 78...80%.

Procedeu, conform invenției, oferă următoarele avantaje:

- 41 - randamente mari în produs final ca urmare a utilizării catalizatorului - acid sulfamic -  
în faza de clorosulfonare, care a redus conținutul de sulfone în favoarea sulfoclorurii;
- 43 - consum redus de materii prime;
- debite reduse de ape reziduale;
- 45 - calitate superioară a produsului, preț de cost redus, avantaje economice;
- tehnologie de obținere a produsului simplă, ușor de realizat.

47 Se dau, în continuare, exemple de realizare a preparării acidului 4-clor-aminosulfonil-  
fenoxiacetic, conform invenției.

## 49 Exemplul 1

Într-un reactor de sticlă de 100 ml, prevăzut cu agitator, termometru de control, pâlnie  
51 de picurare, montat în baie cu temperatura reglabilă, se introduc 0,45 mol (52,4 g; 29,9 ml)  
acid clorsulfonic. Se pornește agitarea și se răcește conținutul reactorului până la -50°C.

# RO 130564 B1

Peste acidul clorsulfonic răcit se adaugă în cantități mici 0,15 mol (32,175) 4-cloro-fenoxiacetat de etil astfel încât temperatura din reactor să nu depășească 30°C. După adăugarea întregii cantități de 4-clor-fenoxiacetat de etil, se continuă agitarea la această temperatură timp de 30...40 min. Se adaugă apoi 0,25 g acid sulfamic (inhibitor al procesului de formare a sulfonelor) și se ridică treptat temperatura din baie până la 300°C (în circa 20...25 min). Menținând această temperatură, începe adăugarea în picături a 0,18 mol (21,9 g; 13,1 ml) clorură de tionil (timpul de adăugare este de circa 25 min), iar după adăugarea întregii cantități de clorură de tionil masa de reacție se mai agită la această temperatură timp de 60 min, după care se ridică treptat temperatura la 500°C și se continuă agitarea la această temperatură încă 3,5...4 h. În final, masa de reacție din reactor se răcește la -50°C și se toarnă în porțiuni peste un amestec de apă și gheață astfel încât temperatura din vasul de diluare să nu depășească 2...30°C. Sulfoclorura formată se separă sub forma unui lichid vâscos care cristalizează la rece prin agitarea. După filtrarea sulfoclorurii și spălare pe filtru până ce apele de spălare au un pH de 5,5...6 rezultă 57 g sulfoclorură umedă care corespunde la 46 g produs uscat la temperatura de maximum 350°C (Randament 97,6%).

Într-un balon montat în baie cu temperatura reglabilă, prevăzut cu agitator pâlnie de picurare și termometru, se introduc 40 ml acetonă, după care se adaugă sub agitarea cele 46 g de ester sulfoclorurat obținut mai sus. Soluția obținută se răcește puternic datorită efectului de dizolvare a sulfoclorurii în acetone. În continuare, menținând temperatura între 15-200°C se adaugă în porțiuni mici sub agitarea 19 ml soluție de amoniac de concentrație 28%. După adăugarea soluției de amoniac se ridică treptat temperatura la 30...320°C și se continuă agitarea încă 30 min, după care se verifică pH-ul care trebuie să fie alcalin (în caz contrar se corectează cu amoniac). În final, masa de reacție se răcește la 15...160°C și se toarnă peste 350 ml apa răcită la aceeași temperatură. Se agită 10 min după care se lasă în repaos 1...1,5 h pentru precipitarea esterului sulfonamidat. În final, se filtrează esterul sulfonamidat, și se usucă la 35...360°C. Rezultă 40 g (randament 90%) 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetat de etil.

Într-un balon montat în baie cu temperatura variabilă prevăzut cu agitator se introduc 250 ml soluție de hidroxid de sodiu 4% peste care se adaugă cele 40 g ester sulfonamidat obținut mai sus. Masa de reacție obținută se încălzește la 90...950°C timp de 50...60 min pentru hidroliza grupării esterice, după care se răcește la 200°C și se acidulează cu acid sulfuric 20% până la pH 2 când precipită acidul 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic, care se filtrează, se spală pe filtru cu apă rece și se usucă. Rezultă 36 g acid (randamentul fazei 90%).

Randamentul în acid 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic raportat la 4-clor-fenoxiacetat de etil este de 78,7%.

## Exemplul 2

În acest exemplu, se reproduce exemplul de mai sus dar realizat fără adaos de catalizator. Randamentul obținut pentru 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic raportat la 4-clor-fenoxiacetat de etil este de 69,2%.

## Exemplul 3

Acest exemplu se realizează în condițiile exemplului 1, dar se lucrează cu catalizator, fără clorură de tionil, folosind un raport molar între 4-clor-fenoxiacetat de etil și acid clorsulfonic de 1:7. Randamentul global obținut este de 65,8%.

## Bibliografie

- C. Oniscu - Teză de doctorat, Iași, 1969;
- C. Oniscu ș.a. - Brevet RO 109646, 1995;
- M. Meier, W. Tronich - US 5136043.

# RO 130564 B1

1

## Revendicări

3

Procedeu de obținere a acidului 2-aminosulfonil-4-cloro-fenoxiacetic, **caracterizat prin aceea că** se aduc în contact 4-cloro-fenoxiacetatul de etil/metil/propil cu acidul clorosulfonic în raport molar de 1/3:1/7 și acidulfamic 0,2...8%, la temperatura de -5...+5°C, timp de 35...45 min, se adaugă apoi de SOCl<sub>2</sub>, PCI<sub>5</sub> sau PCI<sub>3</sub> în raport molar agent de clorurare: ester 4-cloro-fenoxiacetic de 0,5...3, la 50°C, timp de 3...4 h, se separă esterul sulfoclorurat, cu randament de 90...95%, se spală pe filtru, apoi se amidează cu amoniac la 10...15°C cu perfectare la 30...35°C, urmată de hidroliza alcalină cu NaOH, acidulare cu acid mineral și spălare cu apă rece.

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 441/2019