



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

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

(22) Data de depozit: **10.12.2013**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2015 BOPI nr. **9/2015**

(71) Solicitant:
• **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, DE, GB

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a acidului 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic utilizat ca biostimulator pentru culturi vegetale. Procedeu conform invenției constă în clorosulfonarea 4-cloro- fenoxiacetatului de metil, etil sau propil în raport molar 1:3...7, la o temperatură de -5...+5°C, urmată de clorurarea acidului sulfonic din masa de reacție cu clorura de tionil, pentaclorura de fosfor sau triclorigura de fosfor, în două

etape de temperaturi, la 30°C și la 50°C, în prezența acidului sulfamic, din care rezultă 4-cloro-2-cloro-sulfonil-fenoxiacetat care, după separare, se amidează cu amoniac în mediu de solvent acetonă, la temperatura de 10...30°C, urmată de hidroliza alcalină și acidulare.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



UN NOU PROCEDEU DE PREPARARE A ACIDULUI 4-CLORO-2- AMINOSULFONIL-FENOXIACETIC.

Prezenta inventie se refera la un nou procedeu de preparare a acidului 4-cloro-2-aminosulfonil-fenoxiacetic, substanta cu valoroase proprietati biostimulatoare pentru culturi vegetale, plecand de la 4-clor-fenoxiacetat de metil/etil/propil, utilizand in prima etapa, de clorosulfonare, acid clorsulfonic sau clorsulfonic si un agent de clorurare in prezenta acidului sulfamic, urmata de amonoliza si hidroliza..

Este cunoscut procesul de clorosulfonare a derivatilor aromtici, substituiti in nucleu cu atomi de iod, clor, brom, grupari alchil (C1-C4), nitro, acetamido, carboxyl, cu acid clorsulfonic si clorura de tionil (M. Meier si W. Tronich 1992).

De asemeni, este cunoscut faptul ca in procesul de clorosulfonare se formeaza sulfone care reduc randamentele in sulfocloruri iar adausul de inhibitori de sulfone inlatura acest dezavantaj. Printre inhibitorii de sulfone se remarca sulfatul de amoniu, clorura de sodium, clorura de amoniu, DMF, piridina, acidul sulfamic. Ultimul ofera rezultatele cele mai bune (Meier si Tronich, 1992)

Este cunoscut si procedeu de preparare a acidului 4-clor-2 aminosulfonil-fenoxiacetic prin clorosulfonarea esterilor acidului 4-clor-fenoxiacetic cu un exces de 7 moli de acid clorsulfonic, la rece cu perfectare la 45-50 , urmata de amidare cu amoniac, hidroliza alcalina si precipitare in mediu puternic acid (Oniscu 1969;

Acest procedeu prezinta insa dezavantajul unor randamente relative reduse datorita formarii derivatilor secundari tip sulfone, consum mare de reactanti, generari de debite mari de ape reziduale.

Problem tehnica pe care o rezolva inventia consta in elaborarea unui procedeu de sinteza a acidului 4-clor-2 aminosulfonil-fenoxiacetic cu performante ridicate, consum redus de materii prime, recircularea subproduselor, reducerea consumului de apa, debite mici de ape reziduale.

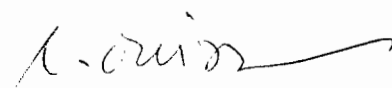
Procedeu, conform inventiei, inlatura dezavantaje mentionate prin aceea ca se aduc in contact 4-clor-fenoxiacetatul de etil/metil/propil si acidul clorsulfonic in raport molar de 1/3 - 1/7 la temperature de -5 +5°C timp de 30-45 minute , dupa care se adauga acid sulfamic 0,2-8% (fata de ester), se ridica temperature la 25-30°C si se adauga agentul de clorurare (SOCl₂, PCl₅, PCl₃) in raport molar: agent de clorurare / ester 4-clor-fenoxiacetic de 0,5 - 3. Se ridica temperature pana la 50°C si se mentine 3-4 ore, dupa care se raceste la 0-10°C , se diluaza cu apa cand se separa esterul sulfoclorurat cu randamente de 90-95%.

4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetatul de metil/etil/propil rezultat de la clorosulfonare se dizolva in solvent organic de tip acetona, metil-etil-cetona, metil-tertbutil eter, de preferinta acetona, se trateaza cu amoniac la temperature de 10-15°C, se agita la aceasta temperatura timp de 30-40 minute, dupa care de diluaza cu apa cand precipita 4-clor-2 aminosulfonil fenoxiacetat. Acesta se separa , se supune hidrolizei cu solutie diluata de NaOH si in final prin acidulare cu acid sulfuric diluat sau clorhidric diluat rezulta acidul 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic, care dupa recristalizare are puritate 98% si un randament global de 78-80%

Procedeu, conform inventiei, ofera urmatoarele avantaje:

- randamente mari in produs final ca urmare a utilizarii catalizatorului _ acid sulfamic- in faza de clorosulfonare, care a redus continutul de sulfone in favoarea sulfoclorurii.
- consum redus de materii prime,
- debite reduse de ape reziduale,
- calitate superioara a produsului, prèt de cost redus, avantaje economice
- tehnologie de obtinere a produsului simpla, usor de realizat.

 1



Se dau in continuare exemple de realizare a prepararii acidului 4-clor-aminosulfonil-fenoxiacetic, conform inventiei.

Exemplul 1.

Intr-un reactor de sticla de 100 ml, prevazut cu agitator, termometru de control, palnie de picurare, montat in baie cu temperatura reglabila, se introduc 0,45 moli (52,4 g; 29,9 ml) acid clorsulfonic. Se porneste agitarea si se raceste continutul reactorului pana la -5°C . Peste acidul clorsulfonic racit se adauga in cantitati mici 0,15 moli (32,175 g) 4-clor-fenoxiacetat de etil astfel incat temperatura din reactor sa nu depaseasca 3°C . Dupa adaugarea intregii cantitati de 4-clor-fenoxiacetat de etil se continua agitarea la aceasta temperatura timp de 30-40 minute. Se adauga apoi 0,25 g acid sulfamic (inhibitor al procesului de formare a sulfonelor) si se ridica treptat temperatura din baie pana la 30°C (in circa 20-25 minute). Mentinand aceasta temperatura incepe adaugarea in picaturi a 0,18 moli (21,9 g; 13,1 ml) clorura de tionil (timpul de adaugare este de circa 25 minute), iar dupa adaugarea intregii cantitati de clorura de tionil masa de reactie se mai agita la aceasta temperatura timp de 60 de minute, dupa care se ridica treptat temperatura la 50°C si se continua agitarea la aceasta temperatura inca 3,5-4 ore. In final masa de reactie din reactor se raceste la -5°C si se toarna in portiuni peste un amestec de apa si ghiata astfel incat temperatura din vasul de diluare sa nu depaseasca $2-3^{\circ}\text{C}$. Sulfoclorura formata se separa sub forma unui lichid vascos care cristalizeaza la rece prin agitarea, Dupa filtrarea sulfoclorurii si spalare pe filtru pana ce apele de spalare au un pH de 5,5-6 rezulta 57 g sulfoclorura umeda care corespunde la 46 g produs uscat la temperatura de maxim 35°C . (Randament 97,6%)

Intr-un balon montat in baie cu temperatura reglabila, prevazut cu agitator palnie de picurare si termometru, se introduc 40 ml acetona, dupa care se adauga sub agitarea cele 46 g de ester sulfoclorurat obtinut mai sus. Solutia obtinuta se raceste puternic datorita efectului de dizolvare a sulfoclorurii in acetone. In continuare, mentinand temperatura intre $15-20^{\circ}\text{C}$ se adauga in portiuni mici sub agitarea 19 ml solutie de amoniac de concentratie 28%. Dupa adaugarea solutiei de amoniac se ridica treptat temperatura la $30-32^{\circ}\text{C}$ si se continua agitarea inca 30 minute, dupa care se verifica pH-ul care trebuie sa fie alcalin (in caz contrar se corecteaza cu amoniac). In final masa de reactie se raceste la $15-16^{\circ}\text{C}$ si se toarna peste 350 ml apa racita la aceeasi temperatura. Se agita 10 minute dupa care se lasa in repaos 1-1,5 ore pentru precipitarea esterului sulfonamidat. In final se filtreaza esutul sulfonamidat, si se usuca la $35-36^{\circ}\text{C}$. Rezulta 40 g (Randament 90%) 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetat de etil.

Intr-un balon montat in baie cu temperatura variabila prevazut cu agitator se introduc 250 ml solutie de hidroxid de sodiu 4% peste care se adauga cele 40 g ester sulfonamidat obtinut mai sus. Masa de reactie obtinuta se incalzeste la $90-95^{\circ}\text{C}$ timp de 50-60 minute pentru hidroliza gruparii esterice, dupa care se raceste la 20°C si se aciduleaza cu acid sulfuric 20% pana la pH 2 cand precipita acidul 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic, care se filtreaza, se spala pe filtru cu apa rece si se usuca. Rezulta 36g acid (Randamentul fazei 90%)

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

Exemplul 2.

In acest exemplu se reproduce exemplul de mai sus dar realizat fara adaus de catalizator. Randamentul obtinut pentru 4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetic raportat la 4-clor-fenoxiacetat de etil este de 69,2%.

Yoy

A. D. ...

Exemplul 3.

Acest exemplu se realizeaza in conditiile exemplului 1 dar se lucreaza cu catalizator, fara clorura de tionil folosind un raport molar intre 4-clor-fenoxiacetat de etil si acid clorsulfonic de 1:7. Randamentul global obtinut este de 65.8%

Gaus

Corina

UN NOU PROCEDEU DE PREPARARE A ACIDULUI
4-CLORO-2- AMINOSULFONIL-FENOXIACETIC.

RE V E N D I C A R I

1.Procedeul de obtinere a acidului 2-aminosulfonil-4-clor-fenoxiacetic **caracterizat prin aceea ca** , ca se aduc in contact 4-clor-fenoxiacetatul de etil/metil/propil cu acidul clorsulfonic in raport molar de 1/3 – 1/7 la temperature de -5 +5⁰C timp de 30-45 minute, perfectare la aceasta temperature 30-40 minute,dupa care se adauga acid sulfamic 0,2-8% (fata de ester),se ridica temperature la 25-30⁰C si se adauga agentul de clorurare(SOCl₂,PCl₅,PCl₃) in raport molar: agent de clorurare /ester 4-clor-fenoxiacetic de 0,5-3 ,apoi se ridica temperature pana la 50⁰C si se mentine 3-4 ore,dupa care se raceste la 0-10⁰C ,se diluiază cu apa cand se separa esterul sulfoclorurat cu randamente de 90-95%.

4-clor-2-aminosulfonil-fenoxiacetatul de metil/etil/propil rezultat de la clorosulfonare se dizolva in solvent organic de tip acetona,metil-etil-cetona,metil-tertbutil eter,de preferinta acetona,se trateaza cu amoniac la temperature de 10-15⁰C,se agita la aceasta temperatura timp de 30-40 minute,se perfecteaza la 30-32⁰C,se racestela 15-20⁰C apoi de diluiază cu apa rece cand precipita 4-clor-2 aminosulfonil fenoxiacetat.Acesta se separa ,se supune hidrolizei cu solutie diluata de NaOH 4-10% la 70-90⁰C iar prin acidulare cu acid sulfuric de 20-25% sau clorhidric 15-20% rezulta acidul 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic . Randament global de 78-80%

Gomy

epu