

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a amidelor acidului 3,3-diarilacrilic cu formula generală [I]



care posedă proprietăți fungicide active și, în particular, sunt utile în lupta contra fungiilor fitopatogene, în special, contra plasmoparei, care parazitează pe vița de vie (*Plasmopara viticola*) și contra agenților fitoftorei.

Este cunoscut un procedeu de obținere a compușilor cu formula generală (I) [1]. El include condensarea benzofenonei în prezența unei baze puternice, cum ar fi terț-butilatul de potasiu, hidroxidul sau carbonatul unui metal alcalin, terț-butillitiul. Însă acesta permite obținerea unui produs cu destinație specială cu un randament mai mic de 50 %, din cauza descompunerii materialelor inițiale și/sau a produsului final sub acțiunea bazei. În afară de aceasta, uneori se formează produse intermediare, care se transformă în etapa a doua.

Este de asemenea cunoscut un procedeu în care randamentul reacției de condensare, menționate mai sus, se ameliorează considerabil la utilizarea, în calitate de bază, a alcoolatului terțiar de sodiu [2]. Astfel de alcoolați interacționează ușor cu apa, care se elimină în procesul reacției, formând alcoolul respectiv și hidroxidul de sodiu. La rândul lor, acest hidroxid împreună cu alcoolul descompun reactivele sensibile la baze, în special acetamina sau produsul opțional deseori într-un grad considerabil, reducând astfel randamentul. Pentru a evita aceasta, se utilizează un exces considerabil, de obicei de 3 ori și mai mare, de acetamidă, care reacționează. Însă utilizarea alcoolatului terțiar de sodiu costisitor, care se obține la interacțiunea sodiului sau hidrurii de sodiu cu alcoolul terțiar într-o reacție relativ inofensivă, și utilizarea unor cantități mari de acetamină totuși lasă posibilitatea unei perfecționări ulterioare a reacției.

Mai este cunoscut procedeu, în care se propune de a suprima reacția descompunerii combinațiilor acetamidice prin adăugarea la amestecul de reacție a monoalchilcarbonatului unui metal alcalin, ce reduce astfel necesitatea utilizării excesului de reactiv acetamidic până la un exces minim, și mărește puritatea produsului aproape până la 100 % [3].

Însă se impune necesitatea perfecționării sintezei combinațiilor cu formula generală I, deoarece baza utilizată în acest procedeu este foarte costisitoare în ce privește asigurarea securității măsurărilor efectuate în timpul obținerii alcoolilor terțiar, în afară de aceasta, monoalchilcarbonatul unui metal alcalin, care se adaugă, mărește costul reacției.

Problema invenției prezente este de a obține combinații cu formula (I) cu un grad înalt de puritate și cu un randament avansat.

Esența invenției constă în procedeu de obținere a amidelor acidului 3,3-diarilacrilic cu formula generală



unde A reprezintă 3,4-dimetoxifenil, 3-etoxi-4-metoxifenil, 3-clor-4-metoxifenil, 3-brom-4-metoxifenil, 3-metil-4-metilfenil, 3-etil-4-metoxifenil, 3-propil-4-metoxifenil, 3,4-dimetilfenil, 3-amino-4-metoxifenil, 3,5-diclor-4-aminofenil sau 3-metoxi-4-metilfenil;

B reprezintă 4-clorfenil 4-[4-clorfenoxi]fenil;

Q reprezintă grupa de morfolină; prin condensarea compusului cu formula (II)



în care A și B au semnificațiile definite mai sus, cu compusul având formula (III)



în care Q are semnificația definită mai sus, într-un solvent în prezența hidroxidului unui metal alcalin, KOH sau NaOH, în calitate de solvenți se selectează alcani, cicloalcani sau amestecurile lor, care sunt n-heptan sau n-octan și conțin 5-16 atomi de carbon.

Reacția de condensare se efectuează la o temperatură în limitele de la temperatura camerei până la temperatura de fierbere a amestecului de reacție, totodată apa din amestecul de reacție se elimină azeotrop.

Rezultatul tehnic constă în obținerea unui compus cu puritate înaltă și randament mare.

Utilizarea hidroxidului de sodiu, comercial accesibil, face posibilă evitarea riscului posibil la prepararea alcoolilor terțiar ai unui metal alcalin menționat mai sus.

Hidrocarburi saturate și hidrocarburi saturate ciclice potrivite pentru procedeu invenției prezente sunt hidrocarburi saturate sau hidrocarburi saturate ciclice, ce conțin de la 5 până la 16 atomi de carbon, în special hidrocarburi saturate sau hidrocarburi saturate ciclice ce conțin de la 6 până la 12 atomi de carbon sau amestecurile lor. Este preferată hidrocarbura saturată sau hidrocarbura saturată ciclică care conține de la 7 până la 8 atomi de carbon; deosebit de preferabilă este hidrocarbura reprezentată prin n-heptan sau n-octan. Hidrocarburi saturate potrivite sunt de asemenea fracțiile hidrocarburi de rectificare cu anumite limite ale temperaturii de fierbere. Hidrocarbura saturată ciclică potrivită este ciclohexanul.

Procedeu conform invenției este comod de realizat în prezența hidroxidului de sodiu sau potasiu, de preferință hidroxidul de sodiu. Hidroxidul unui metal alcalin este comod de utilizat sub formă de praf: se poate porni de la soluția apoasă a hidroxidului de sodiu împreună cu un solvent organic, care formează un azeotrop cu apa, din această soluție apoasă el se elimină sub formă de azeotrop. Potrivită

este cantitatea de hidroxid al unui metal alcalin în limitele de la 0.1 până la 3 echivalenți, luând în considerație benzofenona inițială, de preferință între 0.7 și 1.8 echivalenți.

Procedul, conform invenției prezente, este comod de realizat la o temperatură în limitele de la temperatura camerei până la temperatura de fierbere a amestecului de reacție. Temperatura de reacție preferată se află între 80°C și 160°C, cea mai preferată este între 100°C și 150°C. Timpul de reacție de obicei constituie 1- 48 ore; în dependență de temperatura reacției.

Conform invenției prezente, cantitatea de acetamidă în reacție constituie de la 1 până la 6 echivalenți, având în vedere combinația benzofenonică inițială, de preferință de la 1.5 la 5, opțional între 2.0 și 4.0.

Volumul potrivit de solvent se determină între 1/4 din volumul produselor inițiale și volumul multiplicat de 100 de ori al produselor inițiale, cu toate că o cantitate mai mare sau mai mică de asemenea este posibilă.

În varianta opțională de realizare a procedurii, apa care se formează în timpul reacției, se elimină sub formă de azeotrop. În cazul unei temperaturi de fierbere a hidrocarburilor saturate sau hidrocarburilor saturate ciclice foarte înaltă, apa poate fi eliminată prin efectuarea reacției sub o presiune joasă.

În acele cazuri, în care este avantajos de a obține soluția produsului final în compus aromatic (pentru tratarea ulterioară și/sau prelucrare), este preferabilă adăugarea unei cantități anumite de această combinație aromatică în amestecul de reacție. Ca rezultat al rectificării hidrocarburi saturate sau hidrocarburi saturate ciclice se formează produsul cu destinație specială în combinație aromatică. De aceea, alt aspect al procedurii conform invenției îl constituie adăugarea combinației aromatice în amestecul de reacție, până la 60 % vol./vol. corespunzător, în raport cu volumul solventului hidrocarburilor, opțional până la 40 % vol./vol., mai preferabil este până la 20 % vol./vol. Combinațiile aromatice potrivite sunt: toluenul, xilena, mezitilena și amestecurile lor, amestecuri de combinații aromatice comercial accesibile.

Combinațiile cu formula II și cu formula III sau sunt combinații cunoscute sau pot fi obținute din combinații cunoscute prin procedee cunoscute.

Procedul invenției prezente se ilustrează prin următoarele exemple, care nu limitează volumul ei.

Exemplul 1

Morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic

4-clor-3'4'-dimetoxibenzofenona (27.67 g; 0.1 mol), acetilmorfolida (38.75 g; 0.3 mol) și hidroxidul de sodiu (4.00 g; 0.1 mol) în n-octan (80 ml) se încălzesc până la fierbere cu refrigerent ascendent, amestecându-se timp de 10 ore. Apoi, o parte de solvent (65 ml) se elimină prin rectificare, se adaugă toluenul (160 ml), amestecul se încălzește până la 80°C și soluția formată se spală de două ori cu apă (cu câte 100 ml fiecare porție). Se separă stratul organic, se usucă și se completează până la 500 ml. Conținutul de morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic din produsul nepurificat se determină analitic și constituie 12.77 g. Se determină suplimentar conținutul materialului inițial (a cetonei), (16.92 g; 61.3 %).

Randamentul: 85% de combinație anunțată în titlu (în raport cu materialul convertit).

Exemplul 2

Morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic

4-clor-3'4'-dimetoxibenzofenona (27.67 g; 0.1 mol), acetilmorfolida (38.75 g; 0.3 mol) și hidroxidul de sodiu (4.00 g; 0.1 mol) în amestecul de n-octan (40 ml) și mezotilena (40 ml) se încălzesc până la fierbere cu refrigerent ascendent, amestecându-se timp de 10 ore. Condensatul, obținut la încălzire până la fierbere, se conduce printr-o coloană, completată cu site moleculare (4L, 10 g). Apoi, o parte de solvent (20 ml) se elimină pe un vaporizator cu rotor, amestecul rămas se diluează cu toluen până la volumul de 100 ml, se încălzește până la 80°C și soluția formată se spală de două ori cu apă (cu câte 100 ml fiecare porție). Se separă stratul organic și o parte de solvent (50 ml), se usucă prin rectificare azeotropă pe un vaporizator cu rotor. În timp ce se amestecă, se adaugă lent esterul de petrol (100 ml; temperatura de fierbere 58-63°C) și amestecul se mai amestecă încă o oră la temperatura camerei. Cristalele se colectează prin filtrare sub vid, se spală cu un amestec toluen/ester de petrol (1:3; 100 ml) și se usucă.

Randamentul: 28.2 g (72.7 %).

Puritatea: 98.4 %.

Temperatura de topire: 128-147°C.

Soluția-mamă conține suplimentar 2.31 g de combinație, astfel că randamentul total al combinației purificate constituie 77.5 %.

Exemplul 3

Morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic

4-clor-3'4'-dimetoxibenzofenona (27.67 g; 0.1 mol), acetilmorfolida (38.75 g; 0.3 mol) și hidroxidul de sodiu (4.00 g; 0.1 mol) în n-octan se încălzesc până la fierbere cu refrigerent ascendent timp de 10 ore. Condensatul, obținut la încălzire până la fierbere, se conduce printr-o coloană, completată cu site moleculare (4L, 10 g), care pot fi înlocuite cu sulfat de sodiu anhidru sau cu nisip marin. Apoi n-octanul (30 ml) se separă și se adaugă toluen (150 ml). Amestecul se încălzește până la 80°C și se extrage de două ori cu apă (cu câte 100 ml fiecare porție). Se separă stratul organic și o parte de solvent (70 ml), se usucă prin rectificare azeotropă. Soluția se menține la temperatura de 40°C și timp de 15 minute, fiind amestecată, se adaugă esterul de petrol (100 ml; temperatura de fierbere 58-63°C), amestecul se răcește până la temperatura camerei și se mai amestecă suplimentar încă o oră. Cristalele se colectează prin filtrare la o presiune joasă, se spală cu un amestec toluen/ester de petrol (1:3; 100 ml) și se usucă.

Randamentul: 30.35 g (78.2 %).

Puritatea: 100 %.

Temperatura de topire: 137-154°C.

Soluția-mamă suplimentar mai conține 1.35 g de combinație, astfel randamentul total al combinației purificate constituie 81.7 % din cel teoretic.

Exemplul 4

Morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic

4-clor-3',4'-dimetoxibenzofenona (27.67 g; 0.1 mol), N-acetilmorfolida (387.5 g; 3 mol) și hidroxidul de sodiu (40.0 g; 1 mol) în n-octan (600 ml) se încălzesc până la fierbere cu refrigerent ascendent, amestecându-se timp de 10 ore la o temperatură internă în coloana de rectificare de 127°C. Condensatul, obținut la încălzire până la fierbere (3 l/oră), se conduce printr-o coloană completată cu site moleculare (4L, 150 g). Apoi n-octanul (450 ml) se separă și se adaugă toluen (1 l). Amestecul se încălzește până la 80°C și o dată se extrage cu 500 ml de apă și de două ori cu 250 ml de apă. Stratul organic se separă cu o parte de solvent (125 ml), se usucă prin rectificare azeotropă la o presiune joasă. La răcire, până la temperatura camerei, se începe cristalizarea. Continuând amestecarea, se adaugă timp de 30 minute 750 ml de ester de petrol (temperatura de fierbere 58-63°C). După lăsare peste noapte, cristalele se colectează prin filtrare la o presiune joasă, se spală cu un amestec toluen/ester de petrol (1:3; 400 ml) și se usucă.

Randamentul: 268 g (69.1 %).

Temperatura de topire: 140-152°C.

Produsul are o puritate de 98.1 % și conține 0.9 % de cetonă inițială.

Soluția-mamă mai conține suplimentar 25.2 g de combinație anunțată în titlu și 42.2 g de cetonă inițială. Apele de lavaj conțin 207 g-1.6 mol N-acetilmorfolidă.

Exemplul 5

Morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic

4-clor-3',4'-dimetoxibenzofenona (6.92 g; 25 mmol), acetilmorfolida (11.3 g; 87.5 mmol) și hidroxidul de sodiu (1.65 g; 25 mmol; puritatea 85 %) în ciclohexan (40 ml) se încălzesc până la fierbere cu refrigerent ascendent timp de 25 ore. Condensatul, obținut la încălzire până la fierbere, se conduce printr-o coloană, completată cu site moleculare (4L, 10 g). Utilizând vaporizatorul cu rotor se separă ciclohexanul, se adaugă toluenul (50 ml), amestecul se încălzește până la 80°C și se extrage cu apă (cu câte 40 ml fiecare porție) de două ori. Se separă stratul organic și o parte de solvent (27 ml), se usucă prin rectificare azeotropă prin vaporizator cu rotor. Se adaugă lent esterul de petrol (40 ml; temperatura de fierbere 58-63°C), apoi se cristalizează morfolida acidului 3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenilul) acrilic. Peste o oră se colectează sedimentul prin filtrare la o presiune joasă, se spală cu un amestec toluen/ester de petrol (1:3; 20 ml) și se usucă.

Randamentul: 7.6 g (78.48 % din cel teoretic).

Puritatea: 97.2 %.

Temperatura de topire: 139-157°C.

Soluția-mamă mai conține suplimentar 0.25 g de combinație, astfel randamentul total al combinației purificate constituie 78.8 % din cel teoretic.