



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 19/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT A5

11

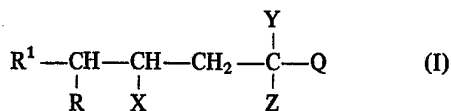
642 040

21 Gesuchsnummer: 4802/79 22 Anmeldungsdatum: 22.05.1979 30 Priorität(en): 25.05.1978 GB 22430/78 24 Patent erteilt: 30.03.1984 45 Patentschrift veröffentlicht: 30.03.1984	73 Inhaber: Imperial Chemical Industries Limited, London SW1 (GB) 72 Erfinder: David Holland, Runcorn/Ches (GB) David John Milner, Whitefield/Manchester (GB) Roger Kenneth Huff, Walesby/Nr. Newark/Nottingham (GB) 74 Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel
--	--

54 Als Insektizid-Zwischenprodukte brauchbare polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung.

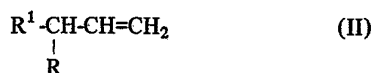
57 Die neuen polyhalogenierten Kohlenwasserstoffe entsprechen der Formel:

Die Reaktion erfolgt in Gegenwart eines Katalysators. Sie eignen sich als Insektizid-Zwischenprodukte.



In der Formel haben Q, R, R¹, X, Y und Z die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die polyhalogenierten Kohlenwasserstoffe der Formel I werden hergestellt durch Umsetzung eines alkylsubstituierten Butens der Formel:

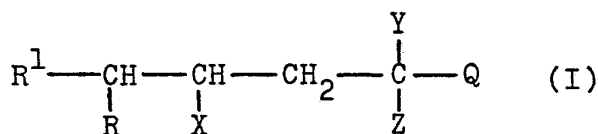


mit einem polyhalogenierten Alkan mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen der Formel:



PATENTANSPRÜCHE

1. Polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe der Formel:

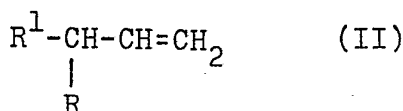


worin R für eine Niederalkylgruppe steht, R¹ für Niederalkyl steht, X für Chlor, Brom oder Jod steht, Y für Fluor, Chlor oder Brom steht, Z für Y oder Q steht und Q für eine Gruppe der Formel W(CF₂)_m- steht, wobei W Wasserstoff, Fluor oder Chlor ist und m = 1 oder 2 ist, wobei X immer Brom oder Jod ist, wenn mindestens eines der Symbole Y und Z für Brom steht.

2. Polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X für Chlor oder Brom steht.

3. 5-Methyl-2,2,4-trichlor-1,1,1-trifluorhexan nach Anspruch 2.

4. Verfahren zur Herstellung der polyhalogenierten Kohlenwasserstoffe der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein alkylsubstituiertes Buten der Formel:



in Gegenwart eines Katalysators mit einem polyhalogenierten Alkan mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, das der Formel:



entspricht, umgesetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart einesamins ausführt.

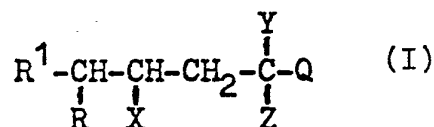
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator ein Metallhalogenid verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Metallhalogenid ein Kupfer- oder Eisenhalogenid verwendet.

8. Polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 4.

Die Erfindung bezieht sich auf neue halogenierte Kohlenwasserstoffe, die als Zwischenprodukte für Insektizide brauchbar sind, und auf Verfahren zu ihrer Herstellung.

Gemäss der Erfindung werden als neue Verbindungen polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel:



vorgeschlagen, worin

R für eine Niederalkylgruppe steht,

R¹ für Niederalkyl steht,

X für Chlor, Brom oder Jod steht,

Y für Fluor, Chlor oder Brom steht,

Z für Y oder Q steht und

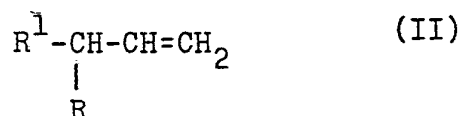
Q für eine Gruppe der Formel W(CF₂)_m- steht, wobei

W Wasserstoff, Fluor oder Chlor und m = 1 oder 2 ist, wobei X immer Brom oder Jod ist, wenn mindestens eines der Symbole Y und Z für Brom steht.

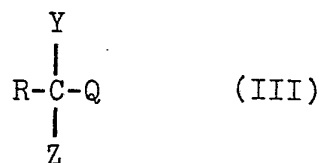
Vorzugsweise steht X für Chlor oder Brom, insbesondere Chlor.

Mit dem Ausdruck «Niederalkyl» sind Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, gemeint.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können durch geeignete klassische Verfahren der organischen Chemie hergestellt werden. Bei besonders brauchbaren Verfahren wird jedoch ein alkylsubstituiertes Buten der Formel:



mit einem polyhalogenierten Alkan mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen der Formel:



45

in Gegenwart eines geeigneten Katalysators umgesetzt, wie es von Burton et al. in «Tetrahedron Letters» Nr. 42, Seiten 5163 bis 5168, 1966, Pergamon Press Limited, beschrieben ist. Die Reaktion wird am besten in Gegenwart einesamins, wie z. B. Äthanolamin oder Diäthylamin, unter Verwendung eines Metallhalogenids als Katalysator ausgeführt. Kupfer- und Eisenhalogenide sind besonders als Katalysatoren brauchbar.

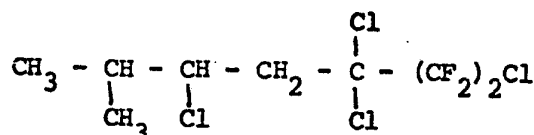
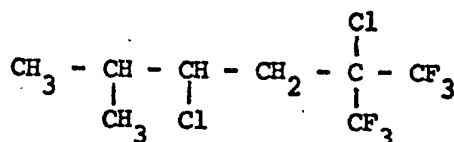
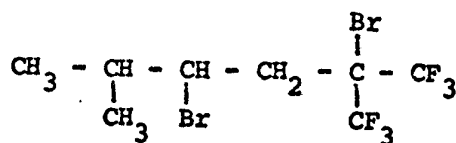
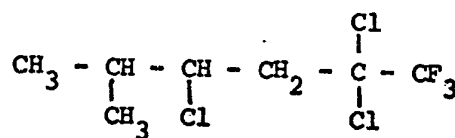
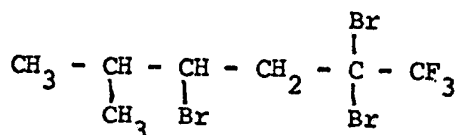
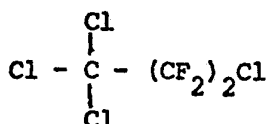
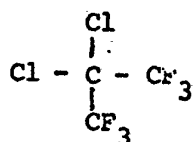
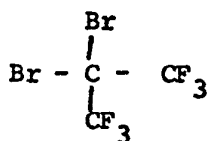
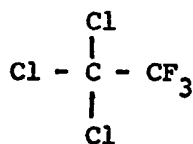
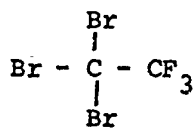
Typischerweise werden das polyhalogenierte Alkan der Formel III und das alkylsubstituierte Buten der Formel II mit dem Amin und dem Metallhalogenidkatalysator in einem Alkohol gemischt und 20 bis 30 st auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 200 °C unter fortlaufendem Rühren erhitzt. Das gewünschte Produkt kann dann durch Destillation gewonnen werden, und zwar zunächst bei Atmosphärendruck, um das Lösungsmittel zu entfernen, und dann unter vermindertem Druck, um das Produkt abdestillieren. Ausbeuten von 60 bis 80% (bezogen auf das alkylsubstituierte Buten) können leicht erhalten werden.

Beispiele für polyhalogenierte Alkane, die mit 3-Methylbut-1-en umgesetzt werden können, um besonders brauchbare Produkte herzustellen, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

Polyhalogeniertes Alkan

Polyhalogeniertes Kohlenwasserstoffprodukt



Die erfindungsgemässen Verbindungen, insbesondere diejenigen der obigen Tabelle, in denen das Halogen für Chlor oder Brom steht und die Gruppe R für Methyl steht, können in halogenierte Diene überführt werden, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Insektiziden brauchbar sind. Ein besonders zweckmässiges Verfahren für die Durchführung dieser Umwandlung ist in der britischen Patentanmeldung Nr. 22429/78 beschrieben.

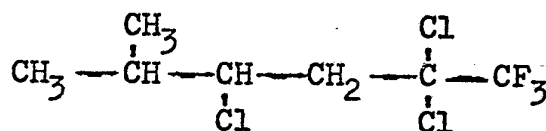
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Gemisch, das 37,5 g Trifluorotrichloroäthan, 7,0 g 3-Methyl-but-1-en, 0,1 g Kupfer(I)-chlorid und 3,05 g Äthanolamin in 100 ml tert.-Butylalkohol enthielt, wurde in einen mit Glas ausgekleideten Autoklav aus rostfreiem Stahl eingebracht. Das Gemisch wurde dann annähernd 29 st auf 80 °C erhitzt, wobei fortlaufend gerührt wurde.

Die erhaltene braune Lösung wurde bei atmosphärischem Druck destilliert, um den Alkohol zu entfernen, und die verbleibende Lösung wurde unter vermindertem Druck (0,5 bis 0,6 mm Hg) destilliert. Die bei 40 °C siedende Fraktion wurde gesammelt. Die Ausbeute des Produkts war 20,6 g (80%).

Die Struktur des Produkts, d. h.



wurde durch NMR-Spektroskopie und massenspektrographische Analyse ermittelt.

Analyse:

% gefordert	C 32,62	H 3,88	Cl 41,36	F 22,14
% gefunden	C 32,35	H 3,80	Cl 39,80	F 21,80

Beispiel 2

Ein Gemisch, das 50 g Trifluorotrichloroäthan, 6,2 g 3-Methyl-but-1-en, 0,355 g Eisen(II)-chloridtetrahydrat und 0,29 g Diäthylamin-hydrochlorid in 5,7 g Methanol enthielt, wurde in einen mit Glas ausgekleideten Autoklav aus rostfreiem Stahl eingebracht. Das Gemisch wurde annähernd 29 st unter fortlaufendem Rühren auf 130 °C gehalten.

Das Produkt, das gemäss Analyse das gleiche wie in Beispiel 1 war, wurde durch das gleiche Verfahren gewonnen. Die Ausbeute des Produkts war 60%.