

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196248
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 24 10 73
(21) [PV 7335-73]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 10 72
(P 22 52 198.8)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 29 06 79
(45) Vydáno 15 12 82

[51] Int. Cl.³
C 07 C 43/23

(72)
Autor vynálezu

KIEHS KARL dr., LAMPERTHEIM a
HUBER RUDOLF dr., LUDWIGSHAFEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Způsob přípravy pyrokatechinetherů

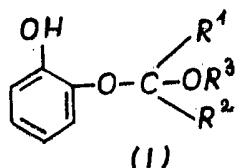
1

Vynález se týká způsobu přípravy nových pyrokatechinetherů.

Z německého patentního spisu č. 566 033 je známo, že alkoholické nebo fenolické hydroxyskupiny mohou reagovat s vinylethery nebo α -halogenethery za vzniku acetátů stálých v alkáliích (viz také Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/3, str. 186 až 229).

Dále je známo (např. J. Chem. Soc. 1927, 1664; americký patent č. 3 202 573), že při pokusu o parciální alkylation pouze jedné OH skupiny pyrokatechinu, při použití pyrokatechinu a alkylačního činidla, se získá převážně nepoužitelný vedlejší produkt diether.

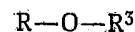
Nyní bylo nalezeno, že se mohou jednoduchým způsobem ve vynikajícím výtěžku připravit nové pyrokatechinethery obecného vzorce I



kde R¹ je atom vodíku nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, R² je atom vodíku, nebo po-

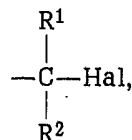
2

případě halogenem, methoxylem nebo ethoxylem substituovaný alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku nebo benzyl, R³ je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexyl, β -chlorethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, alkenyl nebo alkinyl obsahující do 4 atomů uhlíku, acetyl, propionyl nebo fenyl, nebo R¹ a R² spolu s atomem uhlíku, na který jsou vázány, tvoří cyklopentyl nebo cyklohexyl, nebo R² a R³ spolu s atomem uhlíku, resp. kyslíku, na které jsou vázány, tvoří popřípadě methylem substituovaný tetrahydrofuranový nebo tetrahydropyranový kruh, tak, že se pyrokatechin nechá reagovat s etherem obecného vzorce II



(II),

kde R je vinyl, případně substituovaný alkylem s 1 až 3 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce



kde Hal je atom chloru, bromu nebo jodu

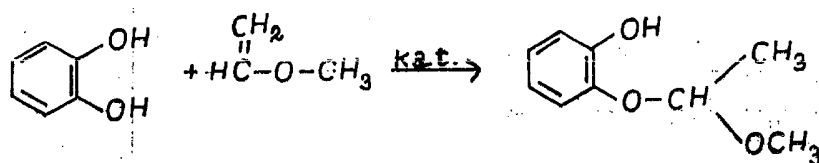
a R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam, při teplotě místnosti až 80°C v inertním rozpouštědle v přítomnosti kyselého katalyzátoru při reakci s vinyletherem, resp. v přítomnosti báze, při reakci s α -halogenetherem.

Jako katalyzátory se použijí kyselé reaguující sloučeniny, jako minerální kyseliny, kyseliny soli, organické kyseliny, α -halogenether, organické a anorganické chloridy kyselin, dále iontoměniče, Lewisovy kyseliny, např. AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 apod. Reakce se popřípadě provádí za přídavku rozpouštědla

nebo ředidla inertního k reakčním komponentám, např. etherů, jako je diethylether, tetrahydrofuran, dioxan, uhlovodíků, jako je např. n-hexan, benzen, toluen, xylen, halogenovaných uhlovodíků, jako je dichlormethan, chloroform a chlorid uhlíčitý.

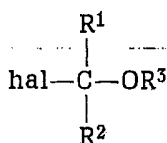
Nové sloučeniny jsou důležité meziprodukty pro přípravu účinných látek pro ochranu rostlin a farmaceutických, resp. veterinárních produktů.

Příkladem reakce pyrokatechinu s vinylmethyletherem je reakce podle následující rovnice:



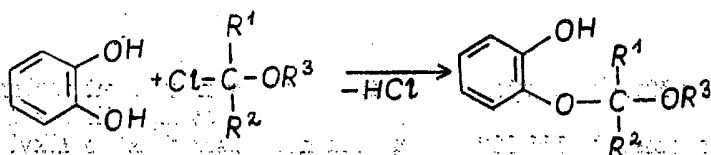
Jako katalyzátor se s výhodou používá některá z výše uvedených sloučenin.

Dále se mohou sloučeniny podle předloženého vynálezu připravit reakcí s výhodou ekvimolárních množství nebo až do 50 % nadbytku nebo nedostatku α -halogenetheru vzorce



kde hal je Cl, Br nebo J a zbytek R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam, se soli pyrokatechinu nebo s pyrokatechinem v přítomnosti organické nebo anorganické báze (např. alkoholátu, hydroxidu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy nebo vhodného aminu), nebo alkalicky působící sloučeniny, jako je uhlíčan alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy.

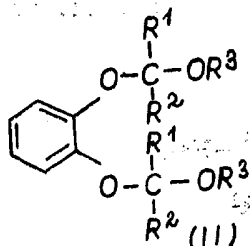
Reakce je znázorněna následující rovnicí:



Zbytky R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam. Reakce se s výhodou provádí za ředění reakční směsi rozpouštědly, jako např. 5 až 80 hmot. % etheru, jako je diethylether, tetrahydrofuran, nebo aromatického uhlovodíku, jako je benzen, toluen nebo xylen.

Vinylethery nebo α -halogenethery používané pro reakci jsou známy z literatury a jsou technicky dobře dostupné [viz např. W. Reppe aj. Ann. 601, 98 (1956)].

Při výše uvedeném postupu vznikají v závislosti na použitém nadbytku vinyletheru, resp. α -halogenetheru odpovídající množství nových bisetherů vzorce III



kde zbytky R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam.

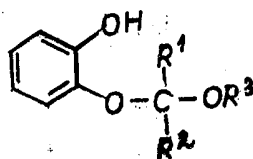
V kvantitativním výtěžku se mohou výše jmenované bisethery připravit s výhodou reakcí pyrokatechinu s alespoň dvojnásobným množstvím vinyletheru.

Při této reakci se katalyzátory a reakční podmínky, jako je teplota a rozpouštědlo používají stejné, jako při přípravě sloučenin vzorce I.

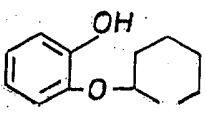
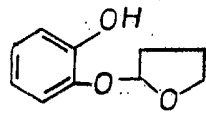
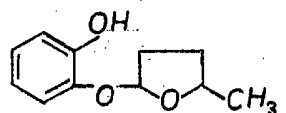
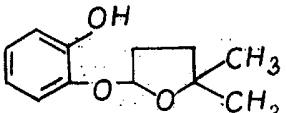
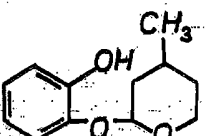
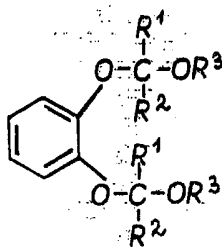
Nové deriváty pyrokatechinu vzorce I jsou bezbarvé oleje, které po stabilizaci organickými nebo anorganickými bázemi se mohou ve vakuu destilovat bez rozkladu. V následující tabulce je uveden přehled připravených sloučenin.

198248

Vzorec I:



R ¹	R ²	R ³	T. v. °C; n _D ²⁵
H	H	CH ₃	t. v. 53,5Pa: 89 až 93
H	H	C ₂ H ₅	t. v. 13,3Pa: 90 až 100
H	CH ₃	CH ₃	t. v. 66,7Pa: 85 až 90
H	CH ₃	C ₂ H ₅	t. v. 133,3Pa: 78 až 81
H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	t. v. 133,3Pa: 96 až 98
H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	t. v. 133,3Pa: 89 až 94
H	CH ₃	i-C ₄ H ₉	t. v. 26,7Pa: 94 až 98
H	CH ₃		t. v. 26,7Pa: 128 až 135
H	CH ₃		t. v. 533,3Pa: 132 až 136
H	CH ₃	COCH ₃	n _D ²⁵ : 1,5075
H	CH ₃	COC ₂ H ₅	n _D ²⁵ : 1,4905
H	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	
H	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH	
H	CH ₃		
H	CH ₃	-CH ₂ -C≡CH	
H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	
H	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	
H	CH ₂ Cl	-CH ₃	n _D ²⁵ : 1,5135
H	CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	n _D ²⁵ : 1,5146
H	CH ₂ Cl	-CH ₂ -CH ₂ Cl	n _D ²⁵ : 1,4975
H	CH ₂ Cl	COCH ₃	n _D ²⁵ : 1,5012
H	CH ₂ Br	CH ₃	n _D ²⁵ : 1,5340
H	CH ₂ J	CH ₃	
H	C ₂ H ₅	CH ₃	t. v. 200Pa: 105 až 113
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	t. v. 66,7Pa: 100 až 103
H	C ₂ H ₅	CH ₂ -C≡CH	
H	CH ₂ -CH ₂ Cl	CH ₃	n _D ²⁵ : 1,5023
H	-CH ₂ -CHCl-CH ₃	CH ₃	
H	-CH ₂ -CHBr-CH ₃	CH ₃	
H	-CH ₂ -CHCl-C ₂ H ₅	CH ₃	
H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	t. v. 53,3Pa: 80 až 95
H	CH=CH ₂	CH ₃	
H	C≡CH	CH ₃	
H	CH ₂ -C≡CH	CH ₃	
H		CH ₃	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	t. v. 40Pa: 95 až 100
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	n _D ²⁵ : 1,5024
CH ₃	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	
CH ₃	CH ₂ Br	CH ₃	
CH ₃	CH ₂ Br	C ₂ H ₅	
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	
CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	

R ¹	R ²	R ³	T. v. °C; n _D ²⁵
		CH ₃	
		CH ₃	
			t. v. _{66,7Pa} : 115 až 118
H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	t. v. _{26,7Pa} : 95 až 108
H	n-C ₄ H ₉	CH ₃	t. v. _{20Pa} : 97 až 108
H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	t. v. _{40Pa} : 98 až 105
			t. v. _{26,7Pa} : 108 až 111
			n _D ²⁵ : 1,5239
			n _D ²⁵ : 1,5169
			n _D ²⁵ : 1,5158
Vzorec III:			
			
H	H	CH ₃	t. v. _{53,3Pa} : 105 až 109
H	CH ₃	CH ₃	t. v. _{66,9Pa} : 99 až 105
H	CH ₃	C ₂ H ₅	t. v. _{40Pa} : 97 až 102
H	CH ₃	i-C ₄ H ₉	t. v. _{40Pa} : 124 až 128

Nové sloučeniny mají velký význam jako výchozí látky pro přípravu produktů pro ochranu rostlin a farmaceutických preparátů.

Tak se mohou například reakcí se sloučeninami vzorce I s methylisokyanátem připravit účinné látky, které jsou dobrými insekticidy a které jsou vynikajícím způsobem účinné jak proti žravému, tak sajícímu hmyzu, dále také proti roztočům a klíšťatům. Současně vykazují tyto sloučeniny velmi nízkou fytotoxicitu. Účinek se dostavuje rychle a má dlouhé trvání. Tyto sloučeniny se tedy mohou použít pro ochranu rostlin a boj proti škodlivému savému a žravému hmyzu

a mouchám, dále také ve veterinárně medicíně proti roztočům (Acarina). Zejména vynikající účinek těchto látek je u kmenů roztočů, které jsou resistantní na estery kyseliny fosforečné.

Příklad 1

o-(1-methoxy)-ethoxyfenyl-N-methylkarbamát

34 hmotnostních dílů o-(1-methoxy)-ethoxyfenolu se rozpustí v 100 hmotnostních dílech toluenu a najednou se přidá 12 hmot. dílů methylisokyanátu. Po přidání 2 kapek

triethylaminu se reakční směs nechá stát přes noc. Pak se zahustí a olejovitý zbytek se smísí se 100 hmot. díly směsí stejných dílů toluenu a petroletheru. Ochlazením se vyloučí 33 hmot. dílů bezbarvých krystalů. Po překrystalování byl získán produkt t. t. 97 až 99 °C.

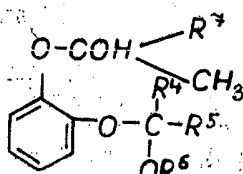
Příklad 2

o-(1-ethoxy)-ethoxyfenyl-N-methylkarbamát

33,4 hmotnostních dílů pyrokatechinmono-N-methylkarbamátu se suspenduje ve 100 hmot. dílech toluenu. Po přidání 3 kapek

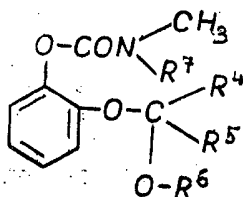
koncentrované kyseliny chlorovodíkové se během 10 minut přikape 15 hmot. dílů vinyletheru. Reakční směs se pak míchá jednu hodinu při 80 °C. Po ochlazení se směs promyje 50 hmot. díly 3% roztoku NaHCO₃, vysuší se Na₂SO₄. Odpařením rozpouštědla se získá bezbarvý olej, který se rozpustí ve 100 hmot. dílech, směsí stejných dílů toluenu a petroletheru. V mraznici vykristaluje 31 hmot. dílů karbamátu. Po rekrystalizaci má produkt t. t. 62 až 63 °C.

Odpovídajícím způsobem byly například připraveny sloučeniny uvedené v následující tabulce:



R ⁷	R ⁴	R ⁵	R ⁶	T. t. °C
H	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	40 až 45
H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	88 až 90
H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	52 až 54
H	C ₃ H ₇	H	CH ₃	
H	C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	
H	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	
H	n-C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	
H	i-C ₄ H ₉	H	CH ₃	
H	n-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	80 až 82
H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	

Další nové účinné sloučeniny jsou například:



R ⁷	R ⁴	R ⁵	R ⁶	T. t. °C (n _D ²⁵)
H	H	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	(1,5125)
H	H	CH ₂ Cl	COCH ₃	(1,5119)
CH ₃	H	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	(1,5205)
CH ₃	H	CH ₂ Br	CH ₃	(1,5310)
H	H	CH ₂ Br	CH ₃	70 až 72
H	H	CH ₂ J	CH ₃	(1,5465)
CH ₃	H	CH ₂ J	CH ₃	
H	H	CH ₂ -CH ₂ Cl	CH ₃	65 až 66
CH ₃	H	CH ₂ -CH ₂ Cl	CH ₃	
H	H	CHCl-CH ₃	CH ₃	
H	H	CHBr-CH ₃	CH ₃ O	
H	H	CH ₂ -CH ₂ Br	CH ₃	

R ⁷	R ⁴	R ⁵	R ⁶	T. t. °C (n _D ²⁵)
H	H	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	
CH ₃	H	CH ₂ —OCH ₃	CH ₃	
H	H	CH ₂ —CH ₂ —OCH ₃	CH ₃	(1,5184)
H	H	CH(OCH ₃)—CH ₃	CH ₃	
H	H	COCH ₃	CH ₃	
H	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	106 až 108
CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	
H	CH ₃	CH ₂ Br	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	CH ₂ Br	CH ₃	
H	H	CH ₂ —SCH ₃	CH ₃	

Příklad 3

a) o-[1-methoxyethoxy]-fenol

110 hmotnostních dílů pyrokatechinu se suspenduje v 100 hmot. dílech toluenu. Při 5 °C se přidá najednou 64 hmot. dílů vinylmethyletheru ochlazeného na -40 °C, pak se přidá 1 kapka koncentrované kyseliny chlorovodíkové a reakční směs se za míchání zahřeje na asi +20 °C, přičemž jakmile započne reakce, stoupne teplota uvnitř baňky na asi 65 °C a případně se ochladí v lázni s ledovou vodou. Pak se reakční směs udržuje půl hodiny při 65 °C a přidá se 5 hmot. dílů 2 N roztoku hydroxidu sodného. Po ochlazení, vysušení Na₂SO₄ se rozpouštědlo odpaří na rotačním odpařováku a produkt se pak předestiluje ve vakuu.

Výtěžek 155 hmotnostních dílů,
t. v._{66,7Pa} 85 až 90 °C.

Pro C₉H₁₂O₃ (168)

vypočteno: 64,1 % C, 7,2 % H,
nalezeno: 64,4 % C, 7,0 % H.

b) pyrokatechin-bis-[(1-methoxy)ethylether]

Provede se stejná reakce jako je popsána pod a), použije se však dvojnásobné množství (128 hmotnostních dílů) vinylmethyletheru tak, že se získá 122 hmotnostních dílů bezbarvého oleje t. v._{66,7Pa} 99 až 105 °C.

Pro C₁₂H₁₆O₄ (226)

vypočteno: 63,7 % C, 8,0 % H,
nalezeno: 63,3 % C, 8,1 % H.

c) o-[1-methoxyethoxy]-fenol

113 hmotnostních dílů pyrokatechin-bis-[(1-methoxy)ethyletheru] a 55 hmotnostních dílů pyrokatechinu se smísí při 40 °C s 0,5 díly SOCl₂ a reakční směs se půl hodiny míchá při této teplotě. Po ochlazení se přidají 2 ml 25 % (hmot. %) vodného roztoku hydroxidu sodného, oddělí a vysuší síranem sodným a rozpouštědlo odpaří. Zbude 168 dílů výše jmenované sloučeniny t. v._{66,7Pa} 85 až 90 °C.

Příklad 4

a) o-[1-ethoxyethoxy]-fenol

220 hmotnostních dílů pyrokatechinu se suspenduje v 200 hmotnostních dílech toluenu. Po přidání 2 kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové se za míchání přikape 150 hmotnostních dílů ethylvinyletheru. Chlazením lázni s ledem se teplota reakční směsi udržuje tak, aby nepřestoupila 65 °C. Veškerý pyrokatechin se na konci reakce rozpustí. Přidá se 5 hmotnostních dílů 2 N roztoku hydroxidu sodného, nechá se vychladnout, vysuší síranem sodným a po odpaření rozpouštědla se produkt destiluje ve vakuu.

Výtěžek: téměř kvantitativní,
t. v._{133,3Pa} 78 až 81 °C, n_D²⁵ = 1,5032.

Pro C₁₀H₁₄O₃ (182)

vypočteno: 66,0 % C, 7,7 % H,
nalezeno: 66,3 % C, 7,9 % H.

b) pyrokatechin-bis-[(1-ethoxy)ethylether]

Použije-li se místo 150 hmotnostních dílů 300 hmotnostních dílů ethylvinyletheru, získá se 248 hmotnostních dílů bezbarvého oleje. T. v._{40Pa} = 97 až 102 °C.

Pro C₁₄H₂₂O₄ (254)

vypočteno: 66,2 % C, 8,6 % H,
nalezeno: 66,4 % C, 8,7 % H.

c) o-[1-ethoxyethoxy]-fenol

127 hmotnostních dílů pyrokatechin-bis-[(1-ethoxy)ethyletheru] a 55 hmotnostních dílů pyrokatechinu se nechá reagovat postupem podle příkladu 3c. Výtěžek 179 dílů fenolické sloučeniny, t. v._{13,3Pa} 79 až 80 °C.

Příklad 5

o-[methoxymethoxy]-fenol

110 hmotnostních dílů pyrokatechinu se rozpustí ve 400 hmotnostních dílech benzenu. Při teplotě místnosti se současně přika-

pe 101 hmotnostních dílů triethylaminu a 81 hmotnostních dílů chlormethylmethyletheru tak, aby reakční médium reagovalo mírně alkalicky. Pak se reakční směs zahřívá jednu hodinu k varu. Po ochlazení se hydrochlorid odfiltruje, promyje vodou, vysuší Na_2SO_4 a destiluje se ve vakuu.

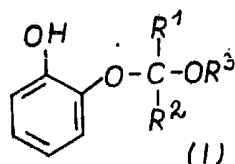
Výtěžek: 120 hmotnostních dílů,
t. v. $_{53,3\text{Pa}}$ 89°C , $n_D^{25} = 1,5150$.

Pro $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154)

vypočteno: 62,3 % C, 6,5 % H,
nalezeno: 62,0 % C, 6,5 % H.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy pyrokatechinetherů obecného vzorce I

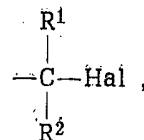


kde R^1 je atom vodíku nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, R^2 je atom vodíku, nesubstituovaný nebo popřípadě halogenem, methoxylem nebo ethoxylem substituovaný alkyl s 1 až 3 atomy uhlíku nebo benzyl, R^3 je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexyl, β -chlorethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, alkenyl nebo alkinyl obsahující do 4 atomů uhlíku, acetyl, propionyl nebo fenyl nebo R^1 a R^2 spolu s atomem uhlíku, na který jsou vázány, tvoří cyklopentyl nebo cyklohexyl, nebo R^2 a R^3 spolu s atomem uhlíku, resp. kyslíku, na které jsou vázány, tvo-

ří případně methylem substituovaný tetrahydrofuranylový nebo tetrahydropyranylový kruh, vyznačený tím, že se pyrokatechin nechá reagovat s etherem obecného vzorce II



kde R je vinyl, popřípadě substituovaný alkylem s 1 až 3 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce



kde Hal je atom chloru, bromu nebo jodu a R^1 , R^2 a R^3 mají výše uvedený význam, při teplotě místnosti až 80°C v inertním rozpouštědle v přítomnosti kyselého katalyzátoru při reakci s vinyletherem, resp. v přítomnosti báze, při reakci s α -halogenetherem.