



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258839

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 10 86
(21) PV 7150-86.E

(40) Zveřejněno 15 01 88
(45) Vydáno 14 04 89

(51) Int. Cl.⁴

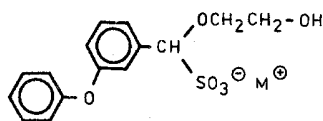
C 07 C 143/42,
A 01 N 41/08

(75)
Autor vynálezu

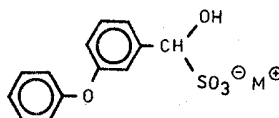
ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc., TICHÝ MILOŠ ing. CSc.,
PÁNKOVÁ MAGDALENA ing. CSc., KRÁL VLADIMÍR RNDr. CSc.,
STIBOR IVAN ing. CSc., MOSTECKÝ JIŘÍ akademik,
VOTAVA VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Směs solí sulfonových kyselin pro přípravu pyrethroidních insekticidních prostředků a způsob její přípravy

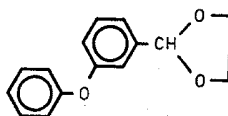
Směsí solí 3-fenoxybenzylsulfonových kyselin pro přípravu pyrethroidních insekticidních prostředků obsahuje 1 až 99 % hmot. 4-hydroxy-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce I a 1 až 99 % hmot. 4-(2-hydroxyethoxy)-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce III, kde M je kation alkalického kovu. Způsob přípravy této směsi spočívá v tom, že se na cyklický acetal 3-fenoxybenzaldehydu vzorce II působí pyrosiřičitanem alkalického kovu, popřípadě připraveným in situ, v přítomnosti alespoň ekvimolárního množství vody v alespoň jednom s vodou mísitelném organickém rozpouštědle, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.



III



I



II

Vynález se týká směsi 3-fenoxybenzylsulfonových kyselin pro přípravu pyrethroidních insekticidních prostředků.

Je známo, že soli alfa-hydroxy-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce I, kde M je kation alkalického kovu, se používají při syntéze pyrethroidních insekticidních prostředků. Způsoby jejich použití jsou popsány kupř. v patentových spisech EP 0 025 925 a Brit. 1 567 531.

Rovněž jsou známy různé způsoby přípravy solí obecného vzorce I. Podle jednoho způsobu popsaného v patentovém spise DE 2 951 496 se sůl obecného vzorce I připravuje z cyklického acetátu vzorce II působením kyselého siřičité soli v přítomnosti vody a jednoho s vodou mísitelného organického rozpouštědla. Nevýhodou tohoto postupu je malá stabilita kyselého siřičitanu sodného a tím i obtížnější dostupnost čisté soli alfa-hydroxy-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny.

Uvedené nevýhody odstraňuje směs podle vynálezu, která obsahuje 1 až 99 % hmot. soli alfa-hydroxy-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce I a 1 až 99 % hmot. soli alfa-(2-hydroxyethoxy)-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce III, kde M je kation alkalického kovu. Směsi solí obecného vzorce I a III lze výhodně využít při přípravě pyrethroidních insekticidních prostředků jako syntetického ekvivalentu čisté soli vzorce I. Pro tento účel stejně dobře slouží i čistá sůl obecného vzorce III.

Směs solí 3-fenoxybenzylsulfonových kyselin obecného vzorce I a III lze připravit způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na cyklický acetál 3-fenoxybenzaldehydu vzorce II působí pyrosiřičitanem alkalického kovu, popřípadě připraveným in situ, v přítomnosti alespoň jednoho ekvivalentu vody a alespoň jednoho s vodou mísitelného organického rozpouštědla, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.

Způsob přípravy podle vynálezu probíhá vesměs v komplikovaném heterogenním prostředí. Na počátku reakce vedle sebe existují jedna nebo dvě kapalná a jedna pevná fáze (krystalická anorganická sůl). V průběhu reakce pak postupně vzniká nová pevná fáze (směs solí obecného vzorce I a III). V důsledku této heterogenity produktové složení, pokud jde o poměr solí obecného vzorce I a III, v opakovaných experimentech mnohdy v širokém rozmezí kolísá. Při použití ethylenglykolu jako rozpouštědla však obvykle převládá sůl obecného vzorce III.

Složení směsi lze stanovit kupříkladu pyrolytickým rozkladem. Stanovení spočívá na zjištění, že sůl obecného vzorce I pyrolytickým rozkladem poskytuje 3-fenoxybenzaldehyd, zatímco sůl obecného vzorce III pyrolýzou poskytuje výchozí cyklický acetál vzorce II. Z poměru 3-fenoxybenzaldehydu a cyklického acetálu vzorce II v destilátu získaném pyrolýzou lze tudíž stanovit složení směsi solí obecného vzorce I a III.

Způsob přípravy směsi solí podle vynálezu obecného vzorce I a III, způsob analýzy i použití při přípravě pyrethroidního insekticidního prostředku je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

Sodná sůl obecného vzorce I ($M^+ = Na^+$) a její pyrolytický rozklad

K roztoku 15,5 g cyklického acetálu vzorce II v 80 ml ethanolu byl přidán roztok 30 g kyselého siřičitanu sodného v 80 ml vody. Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem 24 h k varu, po ochlazení byly vyloučené krystaly odsáty, promyty ethanolom a sušeny, t.t. od 160 °C (rozkl.).

Pro $C_{13}H_{11}O_5SNa$ (302) vypočteno 51,66 % C, 3,64 % H, 10,75 % S;
nalezeno 50,37 % C, 3,92 % H, 10,20 % S.

NMR spektrum (DMSO- d_6): 6,7-7,6 (m, 9H, arom); 6,0 (d, 1H, $\underline{\text{CH}}$, $J = 6$ Hz); 5,02 (d, 1H, $\underline{\text{OH}}$, $J = 6$ Hz).

Pyrolytický rozklad: Z 500 mg krystalické soli obecného vzorce I ($M^+ = \text{Na}^+$) umístěné v límcové baňce bylo zahříváním ve vakuu olejové pumpy při teplotě 100 až 180 °C získáno 350 mg kapalného destilátu, sestávajícího dle plynové chromatografie výlučně z 3-fenoxybenzaldehydu.

P ř í k l a d 2

Sodná sůl vzorce III ($M^+ = \text{Na}^+$) a její pyrolytický rozklad

K 25 ml suchého ethylenglykolu bylo přidáno 0,18 ml vody, 3,82 g pyrosiřičitanu sodného, 4,82 g cyklického acetátu vzorce II a 0,2 g tetraethylammonium bromidu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 60 °C po dobu 30 h, poté byla ochlazena, ponechána stát 12 h, vyloučené krystaly byly odsáty, promyty methanolem a benzenem, vysušeny ve vakuu vodní pumpy. Výtěžek 4,18 g sodné soli obecného vzorce III, t.t. 125 až 140 °C (rozkl.).

Pro $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{SNa}$ (346) vypočteno 52,02 % C, 4,34 % H, 9,25 % S;
nalezeno 51,86 % C, 4,12 % H, 9,67 % S.

NMR spektrum (DMSO- d_6): 6,85-7,6 (m, 9H, arom), 5,70 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}$), 4,41 (m, 1H, $\underline{\text{OH}}$), 3,95 (m, 2H, $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$), 3,42 (m, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$).

Pyrolytický rozklad: Z 350 mg sodné soli obecného vzorce III umístěné v límcové baňce bylo zahříváním ve vakuu olejové pumpy při teplotě 100 až 180 °C získáno 230 mg destilátu, který dle plynové chromatografie je jednotný produkt, identický dle elementární analýzy, retenčního času a NMR spektra s cyklickým acetátem vzorce II.

P ř í k l a d 3

Směs solí obecného vzorce I a III ($M^+ = \text{Na}^+$)

K roztoku 15,5 g cyklického acetátu vzorce II v 150 ml 50% vodného methanolu bylo přidáno 24,46 g pyrosiřičitanu sodného. Směs byla zahřívána 24 h pod zpětným chladičem k varu, po ochlazení byly vyloučené krystaly odsáty, promyty methanolem a benzenem a vysušeny. Výtěžek 17 g; t.t. 160 až 180 °C (rozkl.).

Pyrolýza: Za podmínek pyrolýzy z příkladu 1 bylo z 500 mg krystalické směsi solí obecného vzorce I a III získáno 350 mg kapaliny sestávající z 10 % cyklického acetátu vzorce II a z 90 % 3-fenoxybenzaldehydu (dle glc).

P ř í k l a d 4

K roztoku 15,5 g cyklického acetátu vzorce II v 77 ml methanolu byl přidán roztok 24,46 g pyrosiřičitanu sodného v 77 ml vody. Směs byla míchána za laboratorní teploty 2 h, přičemž začal vypadávat krystalický produkt z roztoku. Heterogenní směs byla poté zahřívána 24 h k varu, po ochlazení byly krystaly odsáty, promyty methanolem a benzenem a vysušeny. Výtěžek 17 g; t.t. 140 až 160 °C (rozkl.).

Pyrolýza: Za podmínek pyrolýzy z příkladu 1 bylo z 500 mg krystalické soli získáno 350 mg destilátu, sestávajícího dle plynové chromatografie z 80 % cyklického acetátu vzorce II a z 20 % 3-fenoxybenzaldehydu.

P ř í k l a d 5

Využití směsi solí obecného vzorce I a III ($M^+ = Na^+$) při syntéze pyrethroidního insekticidu (alfa-kyano-3-fenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu)

0,18 g směsi solí obecného vzorce I a III (v poměru zhruba 1:1) bylo mícháno 25 min 98 mg kyanidu draselného a 67 mg benzyltrietylammonium chloridu v dvoufázovém systému estavajícím z 0,5 ml vody a 1 ml toluenu. K míchané směsi bylo pak přidáno 0,105 g chloriduyseliny 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové a postup reakce byl sledován lynovou chromatografií. Po 1 h byla reakce ukončena, vzniklý ester byl izolován v 80% výtěžku.

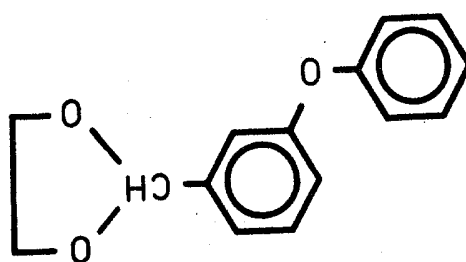
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Směs solí 3-fenoxybenzylsulfonových kyselin pro přípravu pyrethroidních insekticidních prostředků, vyznačující se tím, že sestává z 1 až 99 % hmot. alfa-hydroxy-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny vzorce I, kde M^+ je alkalický kation, a 1 až 99 % hmot. soli alfa-(2-hydroxy-ethoxy)-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce III, kde M^+ má vždy stejný význam ako ve vzorci I.

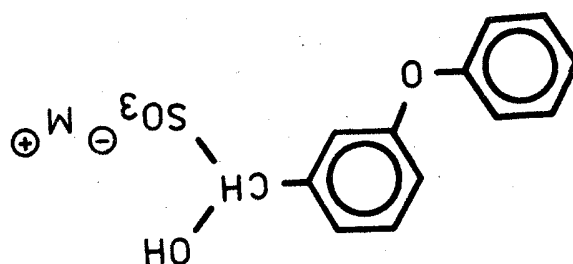
2. Způsob přípravy směsi solí podle bodu 1 vyznačený tím, že se na cyklický acetal-fenoxybenzaldehydu vzorce II působí pyrosiřičitanem alkalického kovu, popřípadě připraveným n situ, v přítomnosti alespoň ekvimolárního množství vody v alespoň jednom s vodou mísitelném organickém rozpouštědle, popřípadě v přítomnosti fázového přenosu.

258839

II



I



III

