



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207597
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 19 04 78
(21) (PV 2522-78)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/10
C 07 D 307/20

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 03 84

(72)

Autor vynálezu

LANTZSCH REINHARD dr., KÖLN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonů

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby částečně známých dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonů.

Dihalogenvinyl- γ -butyrolaktony jsou cennými meziprodukty pro výrobu částečně známých esterů dihalogenvinylcyklopropankarboxylové kyseliny, které se používají jako insekticidy. Tyto výrobní postupy jsou popsány v DOS č. 2 710 974.

Vinylsubstituované γ -butyrolaktony, jakož i způsob jejich výroby jsou již známy (viz DOS 2 461 525 a 2 509 576). Popisované postupy jsou však málo hospodárné a kromě toho jsou omezeny na vinylsubstituované, popřípadě dialkylvinylsubstituované γ -butyrolaktony.

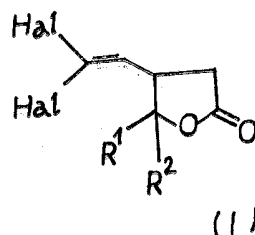
Kromě toho je známo, že 4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton vzniká jako vedlejší produkt při zmydlování 2,2'-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyklopropan-1-karboxylové kyseliny (viz Pestic. Sci. 1974, 5, str. 792 až 793).

Dále je znám způsob výroby 4-(2',2'-dihalogenvinyl)-3,3-dimethyl- γ -butyrolaktonů (viz DOS 2 623 777). Postup vycházející z dimedonu lze provádět jen nevhodně a kromě toho nevede k žádným 3-dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonům.

Nyní byl nalezen způsob přípravy částeč-

2

ně známých dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonů obecného vzorce I

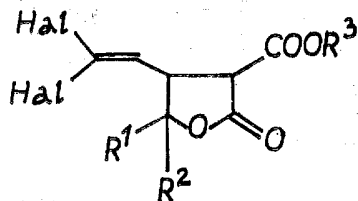


v němž

Hal znamenají stejné nebo rozdílné atomy fluoru, chloru nebo bromu,

R¹ a R² znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo společně se sousedním atomem uhlíku tvoří cykloalifatický kruh s až 7 atomy uhlíku,

který spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce II



(II)

v němž

Hal, R¹, R² mají shora uvedený význam, a R³ znamená vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

zahřívá popřípadě v přítomnosti báze a popřípadě v přítomnosti ředidla na teploty 0 až 250 °C.

Podle vynálezu se vyrábějí také nové dihalogenvinyl-γ-butyrolaktony obecného vzorce I, v němž

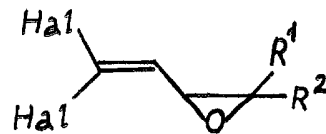
Hal, R¹ a R² mají význam uvedený pod vzorcem I, avšak s tím, že když oba symboly Hal znamenají chlor,

R¹ znamená vodík nebo alkylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, a

R² znamená skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jakož i společně s R¹ a se sousedícím atomem uhlíku tvoří cykloalifatický kruh s až 7 atomy uhlíku.

Sloučeniny obecného vzorce II, v němž Hal, R¹, R² a R³ mají shora uvedený význam, jsou nové. Sloučeniny obecného vzorce II, v němž Hal, R¹ a R² mají shora uvedený význam a R³ znamená vodík, se vyrábí tím, že se sloučeniny obecného vzorce II, v němž R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zmýdelní. Ty sloučeniny obecného vzorce II, v němž R³ znamená alkylo-

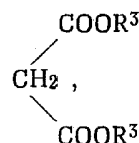
vou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, se vyrábí tím, že se oxiran obecného vzorce IV



(IV)

v němž

Hal, R¹ a R² mají shora uvedený význam, uvádí v reakci s esterem malonové kyseliny obecného vzorce V



(V)

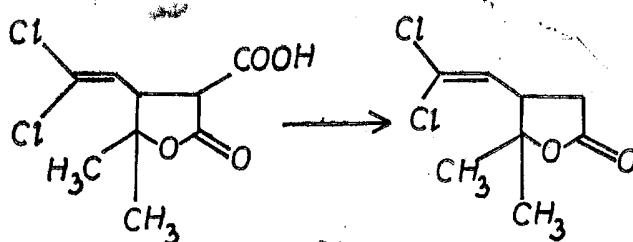
v němž

R³ má shora uvedený význam, v přítomnosti báze a popřípadě v přítomnosti ředidla.

Oxirany obecného vzorce IV, v němž Hal, R¹ a R² mají shora uvedený význam, jsou novými sloučeninami.

Způsob jejich přípravy je předmětem vynálezu čs. patentu č. 207 598.

Použije-li se při postupu podle vynálezu jako výchozí látky 4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-γ-valerolakton-2-karboxylové kyseliny, pak lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



Výchozí látky použitelné při postupu podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem II. V tomto vzorci znamenají symboly R¹ a R² výhodně methylovou skupinu a R³ znamená vodík. Sloučeniny vzorce II jsou nové a jejich příprava je popsána dále.

Postup podle vynálezu se provádí tím, že se sloučeniny obecného vzorce II, popřípadě v přítomnosti ředidel, zahřívají na teplotu 100 až 250 °C, výhodně za tlaku 1333 až 101 325 Pa.

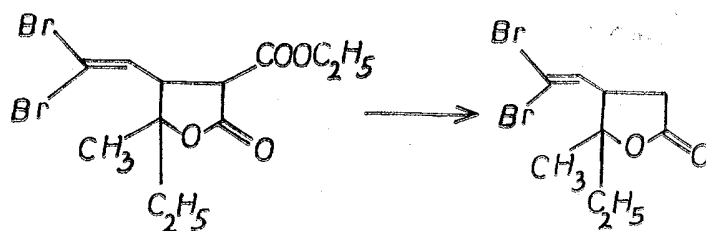
Jako vhodná ředidla přicházejí v úvahu: uhlovodíky, jako toluen, xylén; chlorované uhlovodíky, jako chlorbenzen, dichlorbenzen; ethery, jako například diethylenglykol-

dimethylether, glykoldibutylether nebo alkoholy, jako například glykol.

Podle dalšího výhodného provedení se sloučeniny vzorce II zahřívají bez rozpouštědla. Přitom se mohou sloučeniny vzorce I za mírného vakua (1333 až 13 332 Pa) oddestilovávat a tak se současně čistí. Je však také možné od destilace upustit a při zahřívání sloučenin vzorce II vzniklé sloučeniny vzorce I čistit překrystalováním.

Používá-li se při postupu podle vynálezu jako výchozí látky ethylesteru 4-ethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-γ-valerolakton-2-karboxylové kyseliny, pak lze průběh reak-

ce znázornit následujícím reakčním schématem:



Výchozí látky používané při tomto postupu jsou definovány obecným vzorcem II, v němž R^1 a R^2 znamenají výhodně methylové skupiny.

Tento postup se provádí tím, že se sloučeniny podle některého z obecně obvyklých postupů zmýdelňování esteru zmýdelňují v přítomnosti ředidla na karboxylovou kyselinu obecného vzorce II. Zmýdelňování lze provádět v zásaditém nebo v kyselém prostředí. Výhodně se pracuje v zásaditém prostředí při hodnotě pH vyšší než 10 a při teplotách mezi 0 a 100 °C. Oddestiluje se vzniklý alkohol a po ukončení zmýdelnění se reakční směs okyslí na pH > 1, čímž se tvoří kyselina obecného vzorce II ($R^3=H$).

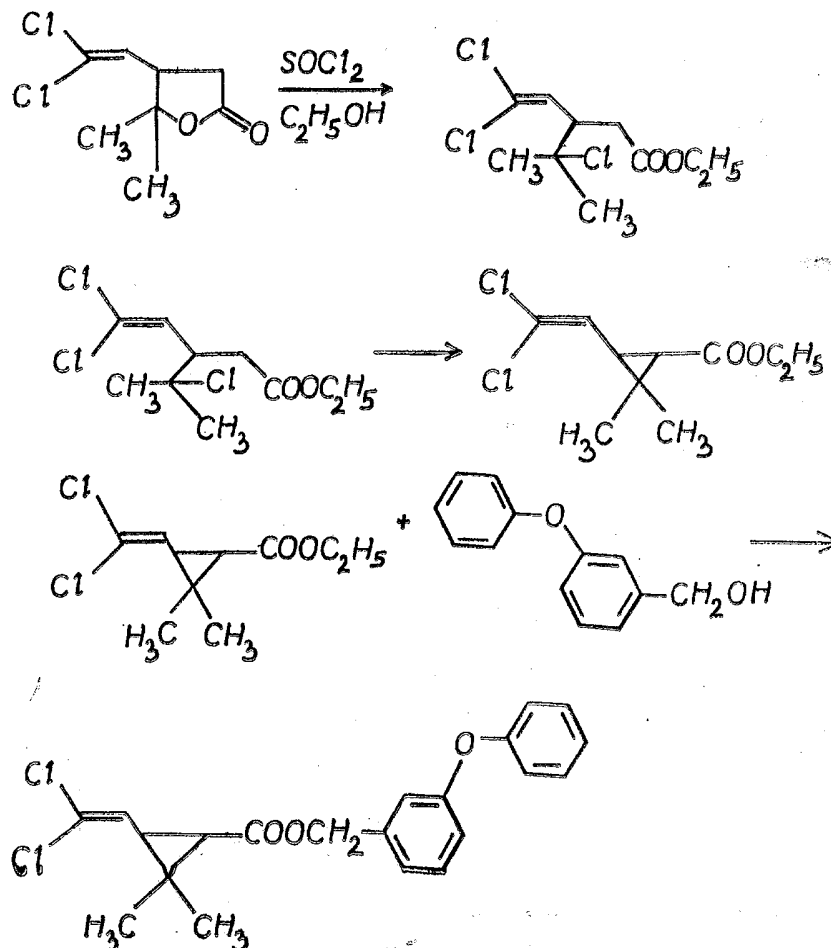
Postupem podle vynálezu se dají výhodně připravit následující laktony:

4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton,
3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton,
3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -butyrolakton,

4-ethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton,
4,4-diethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -butyrolakton,
4-methyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton,
3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton,
3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -butyrolakton,
4-ethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton,
4,4-diethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -butyrolakton,
4-methyl-3-(2'-chlor-2'-brom)- γ -valerolakton,
4-methyl-3-(2'-fluor-2'-brom)- γ -valerolakton.

Jak již bylo uvedeno, slouží dihalogenvinyl- γ -butyrolaktony vyráběné podle vynálezu jako meziprodukty pro výrobu insekticidně účinných látek.

Výroba těchto účinných látek je ilustrována následujícím reakčním schématem:



Takto získaný m-fenoxybenzylester 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)cyklopropan-karboxylové kyseliny je známou insekticidně účinnou látkou (viz DOS 2 326 077).

Postup podle vynálezu objasňují následující příklady. Tyto příklady však vynález nijak neomezuji.

Příklad 1

4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylová kyselina (91 g) se při teplotě olejové lázně 200 °C destiluje ve vakuu vodní vývěvy. Získá se 74 g 4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolaktonu o teplotě varu 160 až 172 °C/3066 až 4000 Pa. Teplota tání 118 °C.

Příklad 2

Rozpustí se 11,5 g sodíku ve 250 ml ethanolu, při teplotě místnosti se přikape 80 g diethylesteru malonové kyseliny a potom během jedné hodiny při teplotě 30 až 35 °C 128 g 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)oxiranu. Potom se teplota udržuje na 35 °C ještě 4 hodiny.

Ke zmydlení přitom vzniklého ethylesteru 4-methyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylové kyseliny se přidá 800

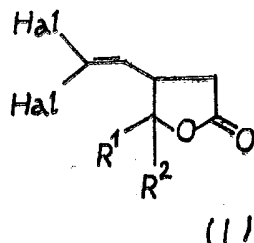
ml 10% roztoku hydroxidu sodného k reakčnímu roztoku a směs se míchá 12 hodin při teplotě místnosti. Ethanol se oddestiluje a reakční roztok se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou až na pH 1. Vyloučí se 4-methyl-2-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylové kyselina o teplotě tání 140 °C. Tato kyselina se odfiltruje a suspenduje se v o-dichlorbenzenu a zahřívá se za míchání na teplotu 170 až 180 °C 2 hodiny. Po ochlazení vykristaluje 91 g (61 %) 4-methyl-3-(2',2'-dibromvinyl)- γ -valerolaktonu o teplotě tání 115 °C.

Příklad 3

11,5 g sodíku se rozpustí ve 250 ml ethanolu, při teplotě místnosti se přikape 80 g diethylesteru malonové kyseliny a potom při teplotě 40 °C během jedné hodiny 83,5 g 2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)oxiranu. Potom se teplota udržuje ještě 3 hodiny při 40 °C a poté se přidá 800 g 10% roztoku hydroxidu sodného. Poté se směs zahřívá 2 až 3 hodiny k varu, ethanol se oddestiluje a koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou se hodnota pH upraví na 1. Po odfiltrování se získá 4-methyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)- γ -valerolakton-2-karboxylová kyselina, která po vysušení taje při 138 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby dihalogenvinyl- γ -butyrolaktonů obecného vzorce I

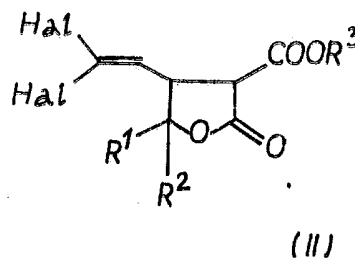


v němž

Hal znamenají stejné nebo rozdílné atomy fluoru, chloru nebo bromu,

R¹ a R² znamenají stejné nebo rozdílné zbytky ze skupiny tvořené vodíkem nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku nebo společně se sousedním atomem uhlíku tvoří cykloalifatický kruh s až 7 atomy uhlíku,

vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



v němž

Hal, R¹ a R² mají shora uvedený význam, R³ znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

zahřívá popřípadě v přítomnosti ředidla a popřípadě v přítomnosti báze, na teploty 0 až 250 °C.