

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

201086 B

(51) Int. Cl.⁵

C 07 F 9/54

(22) Bejelentés napja: 1987.03.02. (21) 6624/89

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(86 05 281) 1986.03.04. GB

(40) Közzététel napja: 1988.01.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.09.28.

(72) Feltalálók:

BUSHELL Michael John,
CARR Robin Arthur Ellis,
Bracknell Berkshire, (GB)

(73) Szabadalmas:

Imperial Chemical Industries
PLC, London, (GB)

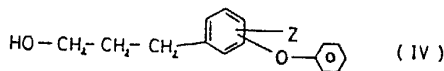
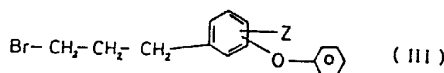
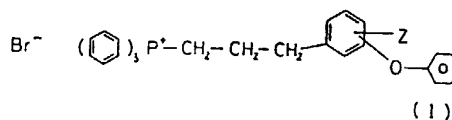
(54) ELJÁRÁS [3-(FENOXI-FENIL)-PROPIL]- -FOSZFÓNIUM-BROMIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű [3-(fenoxi-fenil)-propil]-foszfónium-bromidok előállítására - a képletben Z hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent -, oly módon, hogy

a) a (III) általános képletű 3-(fenoxi-fenil)-propil-bromidokat trifenil-foszfinnal reagáltatják; vagy

b) a (IV) általános képletű vegyületeket trifenil-foszfin jelenlétében 1,2-dibróm-1,1,2,2-tetraklór-etánnal reagáltatják, és a kapott (III) általános képletű vegyületeket trifenil-foszfinnal reagáltatják - a felsorolt képletekben Z jelentése a fenti.



HU 201086 B

A leírás terjedelme: 3 oldal, 2 rajz, 5 ábra

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű [3-(fenoxi-fenil)-propil]-foszfónium-bromidok előállítására - a képletben Z hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek újak, és inszekticid hatással rendelkező difenil-éter-származékok előállításában kiindulási anyagokként használhatók fel.

Az (I) általános képletű vegyületek előnyös képviselői azok a származékok, amelyekben a (II) általános képletű csoport 3-fenoxi-fenil- vagy 4-fluor-3-fenoxi-fenil-csoportot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány szerint úgy állítjuk elő, hogy a (III) általános képletű 3-(fenoxi-fenil)-propil-bromidokat - a képletben Z jelentése a fenti - trifenil-foszfinnal reagáltatjuk.

A (III) általános képletű kiindulási anyagokat a (IV) általános képletű vegyületek - a képletben Z jelentése a fenti - bromozásával állíthatjuk elő. A (III) általános képletű kiindulási anyagok egy lehetséges előállításmódját az (A) reakcióvázlaton szemléltetjük. Az (A) reakcióvázlaton feltüntetett képletekben Z jelentése a fenti.

A találmány szerinti eljárás további részleteit a példákban ismertetjük. A példákban a kiindulási anyagok előállítását is közöljük.

1. példa

3-(3-Fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid előállítása

1. lépés: E-3-(3-Fenoxi-fenil)-propánkarbonsav előállítása

214 g 3-fenoxi-benzaldehid, 300 g malonsav és 450 ml piridin keverékét a malonsav teljes mértékű feloldódásáig 50 °C-on tartjuk. Ezután az elegyhez 20 ml piperidint adunk, és 3 órán át 100 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 3,0 liter jeges vízbe öntjük, és 600 ml tömény vizes sósavoldattal megsavanyítjuk. A kivált szilárd anyagot leszűrjük, vízzel mossuk, majd kloroformban oldjuk. A kloroformos oldatot telített vizes nátrium-klorid oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. A kapott szilárd maradékot kloroform és hexán elegyből átkristályosítjuk. 219 g fehér, szilárd E-3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsavat kapunk.

NMR spektrum vonalai (CDCl₃): 6,38 (d, J=18 Hz, 1H), 7,72 (d, J=18 Hz, 1H), 7,0-7,5 (m, 9H) ppm.

2. lépés: E-3-(3-Fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter előállítása

210 g E-3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav, 1,0 liter metanol és 25 ml tömény kénsav elegyét 4 órán át visszafolytatás köz-

ben forraljuk, majd a reakcióelegyet csökkentett nyomáson körülbelül 300 ml végtérfogatra bepároljuk. A savas maradékot vizes kálium-karbonát oldattal semlegesítjük, ezután az elegyet vízzel hígítjuk, és kloroformmal extraháljuk. Az extraktumot vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és a kloroformot csökkentett nyomáson lepároljuk. 205 g E-3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észtert kapunk olajos anyag formájában.

NMR spektrum vonalai (CDCl₃): 3,78 (s, 3H), 6,36, 7,63 (2d, 1H), 7,0-7,4 (m, 9H) ppm.

3. lépés: 3-(3-Fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter előállítása

79 g E-3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter 250 ml metanollal készített oldatához 2,5 g 10 tömeg%-os palládium/csoontszén katalizátort adunk, és az elegybe üveggel bélelt nyomásálló acéledényben keverés közben hidrogéngázt vezetünk. A reakcióelegyet 3 órán át 4,2 atmoszféra hidrogénnomáson tartjuk. Ezután a katalizátort kiszűrjük, és a szűrletből lepároljuk a metanolt. Az olajos maradékot rövid szilikagél oszlopon kromatografálva tisztítjuk, eluálószerként etil-acetát és hexán elegyét használjuk. 70 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észtert kapunk; a termék gáz/folyadék kromatográfiás elemzés szerint 99,8%-os tisztaságú.

NMR spektrum vonalai (CDCl₃): 2,5-3,05 (m, 4H), 3,66 (s, 3H), 6,8-7,4 (m, 9H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 1745, 1592, 1490, 1255, 1220, 1170, 700 cm⁻¹.

4. lépés: 3-(3-Fenoxi-fenil)-propan-1-ol előállítása

25,6 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propánkarbonsav-metil-észter 30 ml tetrahydrofuránnal készített oldatába keverés közben, 0 °C-on, 10 perc alatt 60 ml 1 mólos tetrahydrofurános lítium-alumínium-hidrid oldatot csepegtetünk. A reakcióelegyet további 45 percig keverjük, majd szobahőmérsékletre (körülbelül 22 °C-ra) hagyjuk melegedni. Az elegyhez óvatosan jeges vizet adunk, majd híg vizes sósavoldattal pH=2 értékre savanyítjuk. A reakcióelegyet telített vizes nátrium-klorid oldattal hígítjuk, és dietil-éterrel négyyszer, végül etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson lepároljuk. 22 g szintelen, olajos 3-(3-fenoxi-fenil)-propan-1-olt kapunk; a termék gáz/folyadék kromatográfiás elemzés szerint 100%-os tisztaságú.

NMR spektrum vonalai (CDCl₃): 1,5 (s, 1H), 1,6-2,05 (m, 2H), 2,5-2,85 (m, 2H), 3,63 (t, 2H), 6,7-7,5 (m, 9H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 3360, 1588, 1486, 1445, 1250, 1220 cm⁻¹.

5. lépés: 3-(3-Bróm-propil)-difenil-éter előállítás

10,0 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propan-1-ol, 15,5 g 1,2-dibróm-1,1,2,2-tetraklór-etán és 50 ml dietil-éter elegyébe keverés közben, 5-10 °C-on, 10 perc alatt 13,0 g trifenil-foszfín 50 ml dietil-éterrel készített oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet további 45 percig keverjük, majd a csapadékot kiszűrjük, és a szűrletet csökkentett nyomáson bepároljuk. Az olajos maradékot golyós csővel felszerelt készülékben, 130 °C fürdőhőmérsékleten, 0,1 Hgmm nyomáson desztilláljuk. 7,0 g szintelen, folyékony 3-(3-bróm-propil)-difenil-étert kapunk; a termék gáz-folyadék kromatográfiás elemzés szerint 96%-os tisztaságú.

NMR spektrum vonalai (CDCl₃): 2,2 (m, 2H), 2,8 (m, 2H), 3,4 (t, 2H), 6,75-7,9 (m, 9H) ppm.

Infravörös spektrum sávjai (folyadék-film): 1586, 1488, 1446, 1256, 1220, 697 cm⁻¹.

6. lépés: 3-(3-Fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid előállítás

1,0 g 3-(3-bróm-propil)-difenil-éter, 0,9 g trifenil-foszfín és 25 ml vízmentes toluol-elegyét 36 órán át visszafolyatás közben forraljuk. A reakcióelegyet lehűtjük, és a folyadékfázist dekantálással elkülönítjük a kivált szilárd csapadéktól. A szilárd anyagot toluollal négyszer mossuk, majd toluolban szuszpendáljuk, és a szuszpenzióból csökkentett nyomáson lepároljuk a toluolt. 0,88 g 3-(3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromidot kapunk.

NMR spektrum vonalai (CDCl₃/DMSO-d₆): 1,95 (széles s, 2H), 2,8 (széles t, 2H), 3,6 (széles m, 2H), 6,7-7,4 (m, 9H), 7,6-7,9 (m, 15H) ppm.

2. példa

3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propil-trifenil-foszfónium-bromid előállítás

Ezt a vegyületet az 1. példában leírt többlépéses eljárással állítjuk elő 4-fluor-3-fenoxi-benzaldehidből kiindulva.

NMR spektrum vonalai (DMSO-d₆): kb. 1,8 (2H, széles m), kb. 2,7 (2H, széles m), kb. 3,5 (2H, széles m), 6,9-7,45 (8H, m), 7,6-8,0 (15H, m) ppm.

A szintézis során képződő közbenső termékek fizikai állandói a következők:

(i) E-3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propán-karbonsav-metil-észter:

NMR spektrum vonalai (CDCl₃): 3,8 (3H, s), 6,28, 7,66 (2H, AB-q, J=16 Hz), 6,9-7,5 (8H, m) ppm.

(ii) 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propán-karbonsav-metil-észter:

NMR spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): 2,3-3,0 (4H, m), 3,6 (3H, s), 6,8-7,5 (8H, m) ppm.

(iii) 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-propan-1-ol:

NMR spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): kb. 1,9 (2H, m), kb. 2,55 (2H, m), 3,57 (2H, t), 6,8-7,5 (8H, m) ppm.

(iv) 3-(4-Fluor-3-fenoxi-fenil)-1-bróm-propán:

NMR spektrum vonalai (60 MHz, CDCl₃): kb. 2,1 (2H, m), kb. 2,7 (2H, m), 3,35 (2H, t), 6,8-7,5 (8H, m) ppm.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű [3-(fenoxi-fenil)-propil]-foszfónium-bromidok előállítására - a képletben Z hidrogénatomot vagy fluoratomot jelent -, azzal jellemezve, hogy

a) (III) általános képletű 3-(fenoxi-fenil)-propil-bromidokat - a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti - trifenil-foszfínnal reagáltatjuk; vagy

b) (IV) általános képletű vegyületeket - a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti - trifenil-foszfín jelenlétében 1,2-dibróm-1,1,2,2-tetraklór-etánnal reagáltatjuk, és a kapott (III) általános képletű 3-(fenoxi-fenil)-propil-bromidokat - a képletben Z jelentése a tárgyi kör szerinti - trifenil-foszfínnal reagáltatjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben a (II) általános képletű csoport 3-fenoxi-fenil- vagy 4-fluor-3-fenoxi-fenil-csoportot jelent, azzal jellemezve, hogy olyan (III), illetve (IV) általános képletű vegyületekből indulunk ki, amelyekben a (II) általános képletű csoport jelentése a tárgyi kör szerinti.

60

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: dr. Szvoboda Gabriella osztályvezető
R 4959 - KJK

90.3345.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató

(A) reakcióvázlat

