



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.10.77 (P. 201198)

Pierwszeństwo: 11.07.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 11.02.80

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1982

Int. Cl.² C07C 63/52

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: American Cyanamid Company, Wayne
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych kwasów 2-(chlorowcoalkoksyfenylo) alkanokarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwasów 2-(chlorowcoalkoksyfenylo)-alkanokarboksylowych o wzorze ogólnym 3, w którym R oznacza grupę etylową, n-propylową lub izopropylową a grupa dwufluorometoksyłowa znajduje się w położeniu meta lub para użytecznych do wytwarzania estrów m-fenoksybenzylo-
wych wykazujących działanie owadobójcze i roz-
toczobójcze.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że estry uzyskiwane ze związków wytwarzanych sposobem według wynalazku są nie tylko skutecznymi środkami owadobójczymi lecz również bardzo skutecznymi środkami kleszczobójczymi, a ponadto są środkami owadobójczymi i kleszczobójczymi o działaniu układowym. Związki te posiadają szeroki margines bezpieczeństwa, wobec czego mogą być stosowane do skutecznej ochrony zwierząt domowych, laboratoryjnych i hodowlanych przed atakami owadów i kleszczy.

Estry uzyskiwane ze związków wytwarzanych sposobem według wynalazku wykazują lepsze resztkowe działanie kleszczobójcze i owadobójcze niż znane piretroidy takie jak permetryna, penotryna, aletryna itp., przy czym są znacznie skuteczniejsze w zwalczaniu moskitów.

Według wynalazku, związki o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza grupę etylową, n-propylową lub izopropylową wytwarza się w ten sposób, że odpowiedni alfa-alkilo meta- lub parame-

2

toksyfenyloacetonitryl, poddaje się reakcji ze stężonym kwasem bromowodorowym a następnie otrzymany produkt poddaje się reakcji z chlorodwufluorometanem w mieszaninie wodnego roztworu alkalidów i dioksanu uzyskując żądany kwas, jak to przedstawiono na załączonym na rysunku schemacie.

Przykład

Mieszaninę 40,0 g α -izopropyl-4-metoksyfenyloacetonitrylu i 200 ml 48% kwasu bromowodorowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 126—128°C, na łaźni olejowej, przez 14 godzin. Mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się lodem i wodą, ekstrahuje kilkakrotnie eterem, przemywa wodą i odparowuje do stałej pozostałości. Ciała stałe gotuje się z 200 ml chloroformu, chłodzi, filtruje i suszy. Wydajność 23,8 g, temperatura topnienia 172—174°C; ir(Nujol) 3250—290 (szeroki, OH) 1690⁻¹ (C=O).

Porównywalne wyniki uzyskuje się stosując α -etylo-4-metoksyfenyloacetonitryl lub α -n-propyl-4-metoksyfenyloacetonitryl i uzyskując kwas α -etylo-4-hydroksyfenylooctowy i kwas α -n-propyl-4-hydroksyfenylooctowy.

Do mieszaniny mieszałem magnetycznym mieszaniny o temperaturze 80°C składającej się z 10,000 g (0,0515 mola) kwasu α -izopropyl-4-hydroksyfenylooctowego, 65 ml dioksanu, 19,08 g (18,56 g rzeczywiste, 0,464 mola) wodorotlenku so-

du i 30 ml wody wprowadza się za pomocą bełkotki 46 g (0,532 mola) chlorodwufuorometanu przez okres 4 godzin.

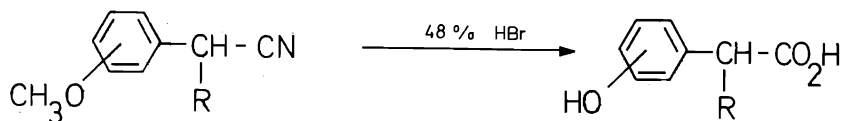
Mieszaninę reakcyjną wlewa się do 250 ml wody z lodem i otrzymaną mieszaninę przemywa eterem, zakwasza stężonym kwasem chlorowodorowym do $\text{pH} = 3$ i ekstrahuje 200 ml eteru. Roztwór eterowy przemywa się jednokrotnie 100 ml wody, suszy siarczanem sodu, filtruje i odparowuje uzyskując białą pastę. Dodaje się mieszaninę heksanu i chlorku metylenu i uzyskaną mieszaninę filtruje się usuwając części stałe, które są materiałem wyjściowym. Filtrat odparowuje się i uzyskuje się 5,41 g klarownego, brązowego oleju. Oszacowuje się w oparciu o NMR, że produkt

jest co najmniej o 85% czystości. NMR (CDCl_3 — d_5 pirydyna) δ 7,43 (d, $J = 8,2$ H_2 , 2H), δ 7,08 (d, $J^3 = 8,2$ H_2 , 2H), δ 6,57 (t, $J = 7,4, 3$ H_2 , 1H), δ 3,63 (s, imp), δ 3,25 (d, $J = 10$ H_2 , 1H), δ 2,37 (m, 1H), δ 1,19 (d, $J = 6,5$ H_2 , 3H), δ 0,78 (d, $J = 6,5$ H_2 , 3H), δ 13,82 (s, 1H).

Porównywalne wyniki uzyskuje się stosując kwas α -etylo-4-hydroksyfenylooctowy lub kwas α -n-propylo-4-hydroksyfenylooctowy uzyskując kwas α -etylo-4-dwufuorometoksyfenylooctowy i kwas α -n-propylo-4-dwufuorometoksyfenylooctowy odpowiednio.

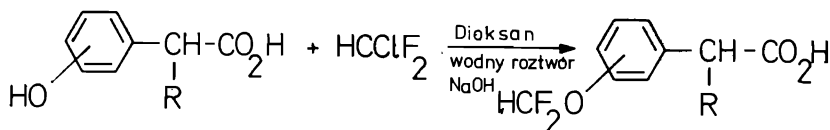
Zastrzeżenie patentowe

- 10 Sposób wytwarzania nowych kwasów 2-(chloro- wcoalkoksyfenylo)alkanokarboksylowych o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza grupę etylową, n-propylową lub izopropylową, a grupa dwufuorometoksylova znajduje się w położeniu meta lub para, **znamienny tym**, że podstawiony w pozycji α odpowiednią grupą alkilową meta lub para metoksyfenyloacetonitryl poddaje się działaniu stężonego kwasu bromowodorowego, po czym uzyskany produkt poddaje się reakcji z chlorodwufuorometanem w mieszaninie wodnego roztworu alkaliów i dioksanu.



WZOR 1

WZOR 2



WZOR 2

WZOR 3

SCHEMAT