



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

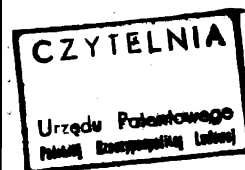
Zgłoszono: 28.02.77 (P. 196339)

Pierwszeństwo: 01.03.76 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1980

Int. Cl.² C07C 121/75



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B. V.,
Haga (Holandia)

Sposób wytwarzania estrów benzytowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów benzytowych o działaniu owadobójczym, należących do tak zwanych „pyretroidów syntetycznych”.

Widomo z opisu patentowego RFN DOS nr 2 231 312, że pewne pyretroidy syntetyczne można otrzymać w reakcji podstawionego halogenku cyklopropanokarbonylowego z 3-podstawionym benzaldehydem w obecności wodnego cyjanku sodu lub potasu. W wyniku otrzymuje się pyretroid o wzorze 1.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że estry tego typu, przedstawione wzorem 1, jak również inne, należące do „pyretroidów syntetycznych”, można wytwarzać znacznie dogodniej i z wyższymi wydajnościami, stosując odpowiedni katalizator.

Według wynalazku, sposób wytwarzania estrów o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub cykloalkilowy, zaś A oznacza grupę fenoksy, fenylotio lub benzyłową, polega na poddaniu reakcji benzaldehydu o wzorze 3 z halogenkiem acylowym o wzorze R.CO.Hal, w których to wzorach R i A mają wyżej podane znaczenia, a Hal oznacza atom chlorowca, np. chloru lub bromu, w obecności wody, cyjanku rozpuszczalnego w wodzie, aprotonowego rozpuszczalnika zasadniczo nie miesza-

2

jącego się z wodą i katalizatora przemiany fazowej.

Katalizatorem przemiany fazowej może być każdy czynnik zdolny przyspieszać reakcje międz fazowe w układach dwufazowych, składających się z fazy wodnej i fazy organicznej.

Katalizatorem przemiany fazowej może być związek onioowy, zwłaszcza związek czwartorzędowy o wzorze ogólnym 4, w którym X oznacza atom azotu, fosforu lub arsenu, R¹, R², R³ i R⁴ oznaczają rodniki alkilowe, aryloalkilowe, alkiloarylowe lub arylowe, a Y oznacza jon jednowartościowy, taki jak halogenek, np. chlorek, bromek lub jodek, albo alkilosiarczan, np. metylosiarczan lub etylosiarczan, albo związek sulfoniowy o wzorze ogólnym 5, w którym R⁵, R⁶ i R⁷ oznaczają rodniki alkilowe, a Y oznacza jon jednowartościowy, taki jak halogenek, np. chlorek, bromek lub jodek, albo alkilosiarczan, np. metylosiarczan lub etylosiarczan. Korzystnie rodnik alkilowy zawiera 1—18 atomów węgla, a rodnik aryloalkilowy lub alkiloarylowy zawiera do 10 atomów węgla. Korzystnym rodnikiem arylowym jest fenyl.

25 Przykładami odpowiednich związków onioowych są: bromek cztero-n-butyloamoniowy, chlorek cztero-n-butyloamoniowy, chlorek metylotrój-2-metylofenyloamoniowy, jodek cztero-metylofosfoniowy, bromek cztero-n-butylofosfoniowy, jodek metylotrójfenyloarsoniowy, etylosiarczan etylo-2-

-metylopentadecylo-2-metylundecylofosfoniowy, metylosiarczan metylodwunonylosulfoniowy i jodek n-heksadecylo-dwumetylosulfoniowy. Bardzo dobre wyniki uzyskano przy użyciu czwartorzędowych związków amoniowych.

Związkiem oniovym może być wodorotlenek lub sól i może być użyty w postaci funkcjonalnej części silnie zasadowej żywicy jonitowej składającej się z części strukturalnej (podłoże polimerowe) i części funkcjonalnej (czynna grupa jonowa). Zwłaszcza przydatne są żywice polistyrenowe, np. kopolimery aromatycznych związków monowinyloowych i aromatycznych związków poliwinyloowych, w szczególności kopolimery styrenu-dwuwinylobenzenu. Funkcjonalne części stanowią grupy amoniowe, fosfoniowe lub arsoniowe. Przykładami silnie zasadowych żywic jonitowych są pochodne trójmetyloaminy (np. znane pod nazwami handlowymi Amberlite IRA-400, Amberlite IRA-401, Amberlite IRA-402, Amberlite IRA-900, Duolite A-101-D, Duolite ES-111, Dowex 1, Dowex 11, Dowex 21 K, i Ionac A-450), oraz pochodne dwumetyloetanoloaminy (np. Amberlite IRA-410, Amberlite IRA-911, Dowex 2, Duolite A-102-D, Ionac A-542 i Ionac A-550). Bardzo dobre wyniki uzyskano zwłaszcza przy użyciu pochodnych trójmetyloaminy.

Inne odpowiednie katalizatory przemiany fazowej to polietery makrocykliczne znane jako „eter koronowy” („crown ethers”). Związki te oraz ich wytwarzanie zostały opisane w literaturze, np. w Tetrahedron Letters nr. 18 (1972), ss. 1793—1796; ich nazwy zwykło się tworzyć w odniesieniu do całkowitej liczby atomów w pierścieniu makrocyklicznym i liczby atomów tlenu w tym pierścieniu. Tak więc polieter monocykliczny o nazwie chemicznej 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan określa się jako „18-korono-6”. Dalszymi przykładami odpowiednich polieterów makrocyklicznych są 3,4-benzo-1,6,9,12,15,18,21-heptaoksacyklotrikoz-3-en i 3,4-benzo-1,6,9,12-tetraoksacyklotetradec-3-en. Odpowiedni jest zwłaszcza 18-korono-6.

Również odpowiednimi katalizatorami przenikania faz są środki powierzchniowo-czynne. Według „Encyclopedia of Chemical Technology”, Kirk-Othmer, wyd. drugie, tom 19 (1969) s. 508, „środek powierzchniowo-czynny jest związkiem organicznym zawierającym w swojej cząsteczce dwie grupy różne pod względem strukturalnym, z których jedna jest rozpuszczalna a druga nierozpuszczalna w wodzie”. Korzystny jest niejonowy środek powierzchniowo-czynny, taki jak pochodna poli (alkilenoksy), którą otrzymuje się w reakcji wyższego alkoholu, alkilofenolu lub kwasu tłuszczowego z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu. Odpowiednie do tego celu alkohole, alkilofenole lub kwasy tłuszczowe zawierają w alkilu 8—20 atomów węgla, a liczba jednostek alkilenoksy wynosi od 1 do 50. Szczególnie korzystny środek niejonowy (określany w przytoczonych dalej przykładach jako Dobanol 91—6) otrzymuje się z mieszaniny C_9 — C_{11} -n-alkanoli i zawiera średnio sześć jednostek etylenoksy. Niejonowym środkiem powierzchniowo-czynnym może być np.

alkilobenzen z prostym łańcuchem alkilowym. Korzystne alkilobenzeny zawierają w alkilu 8—20 atomów węgla.

Stosunek molowy katalizatora przemiany fazowej do benzaldehydu o wzorze 3 może wahać się w szerokich granicach, lecz korzystnie wynosi od 1:5 do 1:500. Im stosunek ten jest mniejszy, tym dłuższy jest czas potrzebny do zakończenia reakcji; natomiast wyższy stosunek wpływa na wzrost kosztów związanych z wyprodukowaniem większej ilości estru. Tak więc czas reakcji i stosunek ilościowy katalizatora do estru są wzajemnie zależne i ich dobór w konkretnym przypadku zależy od czynników ekonomicznych. Zwykle dobre wyniki uzyskuje się przy stosunku molowym w zakresie od 1:10 do 1:100.

W sposobie według wynalazku korzystny stosunek molowy halogenku acylowego $R.CO.Hal$ do benzaldehydu o wzorze 3 wynosi 1:1 ewentualnie z niewielkim nadmiarem; zwykle stosunek ten wynosi od 1,1:1,0 do 1,0:1,0.

Stosunek molowy cyjanku rozpuszczalnego w wodzie do benzaldehydu wynosi od 1,5:1 do 1,0:1,0, korzystnie od 1,3:1 do 1,02:1. Określenie „rozpuszczalny w wodzie” oznacza, że sól tego cyjanku jest rozpuszczalna w wodzie. Z soli tych, jako korzystne, wymienia się cyjanki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, zwłaszcza cyjanek sodowy, w którego obecności czas reakcji przy wytwarzaniu estru o wzorze 2 jest najkrótszy.

Sposób według wynalazku prowadzi się w temperaturze powyżej $0^{\circ}C$, korzystnie w zakresie 10 — $50^{\circ}C$. Bardzo dobre wyniki uzyskiwano w temperaturach od 15 do $45^{\circ}C$. Fakt, że korzystnym parametrem jest temperatura pokojowa, stanowi poważną zaletę sposobu według wynalazku.

Przykładami odpowiednich aprotowych rozpuszczalników zasadniczo nie mieszających się z wodą są alkany, cykloalkany i ich mieszaniny, zwłaszcza n-heksan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan i ich izomery (np. 2-metylopentan, 3-metylopentan, 2-metyloheksan, 3-metyloheksan, 2,4,4-trójmetylopentan) oraz cykloheksan i metylocykloheksan. Odpowiednie są również benzyny bogate w alkany, np. wrzące pod ciśnieniem normalnym w zakresie 40 — $65^{\circ}C$, 60 — $80^{\circ}C$ lub 80 — $110^{\circ}C$. Bardzo dobre wyniki uzyskiwano przy użyciu n-heptanu i cykloheksanu.

Z innych rozpuszczalników, nadających się do stosowania w sposobie według wynalazku, wymienia się węglowodory aromatyczne i węglowodory podstawione chlorem, np. benzen, toluen, o-, m- i p-ksyleny, trójmetylobenzeny, dwuchlorometan, 1,2-dwuchloroetan, chloroform, monochlorobenzen, 1,2- i 1,3-dwuchlorobenzeny. Bardzo dobre wyniki uzyskiwano z toluenem i ksylenem.

Proces można prowadzić wychodząc z nienasyconego lub nasyconego roztworu wodnego cyjanku, w tym drugim przypadku — w obecności lub bez fazy stałej cyjanku. Stwierdzono, że z niektórymi rozpuszczalnikami obecność fazy stałej cyjanku wpływa korzystnie na wydajność i czas reakcji.

Przy użyciu alkanów lub cykloalkanów w połączeniu z roztworem cyjanku, lecz bez jego fazy stałej, uzyskuje się minimalny czas reakcji; przy użyciu zaś węglowodorów aromatycznych lub węglowodorów podstawionych chlorem czas reakcji jest nieco dłuższy, lecz mimo to często są one korzystniejsze, gdyż mieszaninę poreakcyjną można bezpośrednio stosować jako pestycyd. Reakcja prowadzona w węglowodorach aromatycznych lub w węglowodorach podstawionych chlorem i w obecności stałej fazy cyjanku, trwa krócej. Reakcję w obecności stałej fazy cyjanku można prowadzić i przy użyciu alkanów lub cykloalkanów.

Korzystny czas reakcji uzyskuje się przy stosunku molowym wody do całkowitej ilości cyjanku powyżej 0,05.

Z innych apotonowych rozpuszczalników zasadniczo nie mieszających się z wodą wymienia się etery dwualkilowe i alkanony, np. eter etylowy i propylowy oraz keton dwuizobutylový. Można stosować mieszaniny rozpuszczalników, takie jak alkany z węglowodorami aromatycznymi, np. n-heptan zawierający do 10% wagowych benzenu i/lub toluenu.

W związkach o wzorze 2 podstawnik A oznacza korzystnie grupę fenoksy, ponieważ powoduje ona najsilniejsze działanie pestycydowe takiego pyretroidu.

R we wzorze $RC(O)Hal$ zdefiniowano wyżej jako ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub cykloalkilowy. Alkil może mieć łańcuch prosty lub rozgałęziony i korzystnie zawiera do 10 atomów węgla. Poza tym, alkil korzystnie zawiera trzecio- lub czwartorzędowy atom węgla związany z grupą $-C(O)Hal$. Przykładami takich halogenków są: chlorek 2-metylopropanoilowy, chlorek 2,2-dwumetylopropanoilowy i bromek 2-metylopropanoilowy. Alkil może posiadać podstawniki, takie jak grupy węglowodoro-oksy lub podstawione grupy fenylowe, np. chlorowcofenylową. Bardzo dobre wyniki uzyskano z reagentem posiadającym grupę 1-4-chlorofenyl/-2-metylopropylową. Rodnik cykloalkilowy korzystnie zawiera 3–6 atomów węgla i może być podstawiony jednym lub więcej podstawnikami, takimi jak grupa alkilowa, alkenylowa, chlorowcoalkenylowa, każda z nich zawierająca do 8 atomów węgla. Przykładami rodników cykloalkilowych są cyklopropyl, cyklobutyl i cykloheksyl. Bardzo dobre wyniki uzyskano stosując halogenek cyklopropanokarbonylowy ewentualnie podstawiony, w szczególności 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarbonylowy i 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarbonylowy. Drugi z tych halogenków posiada strukturę cis lub trans i może być stosowany również jako ich mieszanina, jako czysty izomer optycznie czynny lub jako mieszanina takich izomerów.

We wzorze $RC(O)Hal$ korzystnie Hal oznacza atom chloru lub bromu, zwłaszcza chloru.

Wykonanie sposobu według wynalazku może polegać na stopniowym dodawaniu halogenku acylowego do mieszaniny, korzystnie podczas mieszania, pozostałych składników, zwłaszcza gdy R w

halogenku acylowym $RC(O)Hal$ oznacza grupę 2,2,3,3-czterometylocyklopropylową, 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropylową lub 1-/4-chlorofenyl/-2-metylopropylową. Można także wszystkie składniki w potrzebnych ilościach umieścić w naczyniu reakcyjnym i prowadzić reakcję przy energicznym mieszaniu.

Jako szczególnie korzystne reagenty w sposobie według wynalazku wymienia się z jednej strony 3-fenoksybenzaldehyd, z drugiej zaś chlorek 2-/4-chlorofenyl/-3-metylobutanoilowy, 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarbonylowy lub 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarbonylowy, ponieważ wytworzone z nich estry, to jest estry α -cyjano-3-fenylbenzylowe odpowiednio kwasu 2-(4-chlorofenyl)-3-metylopropanokarbonylowego, kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarbonylowego i kwasu 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarbonylowego, są szczególnie skutecznymi pestycydami.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady. We wszystkich przypadkach reakcje prowadzono w 23°C, podczas energicznego mieszania. Wydajność oznaczano na podstawie chromatografii gazowo-cieczowej. Z mieszaniny poreakcyjnej wytrącony chlorek sodowy i ewentualnie stały cyjanek sodowy usuwano przez odsączenie. Przesącz suszono nad bezwodnym siarczanem sodowym i usuwano rozpuszczalnik w wyparce pod ciśnieniem 15 mmHg. Wydajność oznaczano w stosunku do wyjściowego aldehydu aromatycznego.

Przykład I. Wytworzenie estru α -cyjano-3-fenoksybenzylowego kwasu 2-/4-chlorofenyl/-3-metylopropanokarbonylowego, w obecności n-heptanu.

W kolbie okrągłodennej o poj. 50 ml, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono 10 mmoli 3-fenoksybenzaldehydu, 10 mmoli chloru 2-/4-chlorofenyl/-3-metylobutanoilowego, 12 mmoli cyjanku sodu, wodę, katalizator i 20 ml n-heptanu, po czym całość mieszano. Tak postępując wykonano 7 doświadczeń (tablica 1), z których pierwsze wykonano dla porównania bez katalizatora. We wszystkich przypadkach cyjanek sodu był całkowicie rozpuszczony.

Przykład II. Wytworzenie estru α -cyjano-3-fenoksybenzylowego kwasu 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarbonylowego, w obecności n-heptanu.

Przeprowadzono podobne doświadczenia jak w przykl. I, lecz jako halogenek acylowy stosowano chlorek 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropanokarbonylowy w następujących ilościach:

w dośw. 1 i 2 — po 10,2 mmola
w dośw. 3 i 4 — po 10,5 mmola
w dośw. 5 i 6 — po 10,0 mmola

Dośw. 1, jak w przykl. I, stanowiło porównanie.

Przykład III. Wytworzenie estru α -cyjano-3-fenoksybenzylowego kwasu 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarbonylowego, w obecności n-heptanu.

Ester ten wytworzono dwoma niżej opisanymi metodami A i B. W przykładzie chodziło o wy-

Tablica 1

Dośw.	Katalizator		Ilość wody (ml)	Czas reakcji (h)	Wydajność estru (%)
	Nazwa	Ilość (%)			
1	2	3	4	5	6
1*	—	—	1.0	3 13	86 po- wy- żej 99
2	chlorek mety- lotrój-2-mety- loheptylo-a- moniiowy	5	1.0	2	96
3	chlorek cztero- n-butyloamo- niiowy	2	1.0	5	99
4	ditto	2	2.0	5	99
5	bromek cztero- n-butylofos- foniowy	2	1.0	3	99
6	jodek n-heksa- decylodwume- tylosulfonio- wy	2	1.0	3	97
7	1,4,7,10,13,16- heksaoksacy- klooktadekan	2	1.0	3	94

* Nie według wynalazku

W kolumnie 3 podano ilość katalizatora w % ilości w stosunku do użytego aldehydu.

W kol. 4 podano ilość wody, którą dodano do wyjściowej mieszaniny (wyłączając obecność wody w cyjanku sodu).

kazanie, że stopniowe dodawanie chlorku kwasowego do mieszaniny reakcyjnej w ciągu 0,5 do 2 godzin powoduje pod koniec dodawania wyraźny wzrost wydajności.

Metoda A. W 50-ml kolbie okrągłodennej z mieszadłem magnetycznym umieszczono 10 mmoli 3-fenoksybenzaldehydu, 10 mmoli chlorku 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarbonylowego, 12 mmoli cyjanku sodu, 1,00 ml wody, katalizator (jeśli był stosowany) i 20 ml n-heptanu. Stosunek molarowy wody do NaCN wynosił 4,64, przy tym NaCN nie występował jako faza stała. Katalizator stosowano w ilości 0,20 mmola. Całość mieszało przez 1,5 godziny i analizowano.

Metoda B. (stopniowe dodawanie chlorku kwasowego). W kolbie jak wyżej umieszczono 10 mmoli 3-fenoksybenzaldehydu, 12 mmoli cyjanku

Tablica 2

Dośw.	Katalizator		Ilość wody (ml)	Czas reakcji (h)	Wydajność estru (%)
	Nazwa	Ilość (%)			
1	2	3	4	5	6
1*	—	—	1.0	3 21 44	49 94 99
2	chlorek mety- lotrój-2-mety- loheptyloamo- niiowy	5	1.0	1	96
3	chlorek cztero- n-butyloamo- niiowy	2	1.0	1 4	90 99
4	Amberlite IRA 400 **	(1 gram)	1.0	5	95
5	Debanol 91—6 ***	2	1.0	2	80
6	1,4,7,10,13,16- heksaoksacy- klooktadekan	2	1.0	2	76

* Nie według wynalazku

** Nazwa handlowa silnie zasadowej żywicy jonitowej, w której podłożem jest kopolimer styren/dwuwinylbenzena a grupami aktywnymi — grupy amoniowe. Stosowano w postaci chlorku.

*** Nazwa handlowa niejonowego środka powierzchniowo-czynnego, otrzymanego z mieszaniny alkoholi C₉—C₁₁ i zawierającego średnio 6 jednostek etylenoksy. Mieszanina alkoholi zawierała 85% n-alkanoli i 15% 2-alkilalkanoli.

sodu, 10 ml n-heptanu, 1,00 ml wody i 0,20 mmola katalizatora (jeśli był stosowany). Stosunek wody do NaCN wynosił 4,64. Do mieszaniny tej dodano w ciągu 70—75 minut 10 mmoli chlorku 2,2,3,3-czterometylocyklopropanokarbonylowego rozpuszczonego w 10 ml n-heptanu. Wydajność estru oznaczono pod koniec dodawania. Wykonano pięć

Mieszaninę poreakcyjną uzyskaną w dośw. 4, metodą B przesączono, przesącz przemyto dwukrotnie w 20 ml 1M wodnego roztworu wodorowęglanu sodu i raz 20 ml wody. Przemyty przesącz wysuszono i po odparowaniu n-heptanu otrzymano ester w postaci jasnożółtego oleju. Olej ten rozpuszczono w 2,5 ml metanolu w temp. 23°C. Po oziębieniu do -20°C z roztworu wytrącił się ester, który odsączono. Jego czystość wynosiła powyżej 98%.

Przykład IV. Wytworzenie estru α-cyjano-3-fenoksybenzylowego kwasu 2-/4-chlorofenilo-/3-metylopropanokarboksylowego, w większej skali.

Ester ten wytworzono trzema metodami: A (nie według wynalazku czyli bez katalizatora), B i C.

Tablica 3

Dośw.	Katalizator	Wydajność	
		Metoda A	Metoda B
1*	brak	17	40
2	1,4,7,10,13,16-heksaoksa-cyklooktadekan	18	97
3	chlorek cztero-n-butyloamoniowy	20	98
4	chlorek metylotrój-2-metyloheptyloamoniowy	18	96
5	Dobanol 91—6 **	44	98

* Nie według wynalazku

** Środek ten opisano w przykł. II.

Metoda A (w nieobecności katalizatora). W kolbie o poj. 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło łopatkowe, umieszczono 100 mmoli 3-fenoksybenzaldehydu, 100 mmoli chlorku 2-/4-chlorofenylo-/3-metylobutanoilu, 120 mmoli cyjanku sodu, 10 ml wody (która rozpuściła całkowitą ilość cyjanku sodu) i 200 ml n-heptanu. Całość mieszano przez 45 godzin, następnie podgrzano do temp. 40–50°C i przesączono. Przesącz przemyto dwukrotnie 50 ml 1m wodorowęglanu sodu i raz 50 ml wody, wysuszono i odparowano n-heptan. Otrzymano żądany ester z wydajnością 99% i o czystości 96%.

Metoda B (w obecności związku onioowego). Postępowano jak w metodzie A tego przykładu, lecz stosowano również 2% mol. chlorku cztero-n-butyloamoniowego (w odniesieniu do 3-fenoksybenzaldehydu). Po dwóch godzinach mieszania otrzymano ester z wydajnością 99% i o czystości 94%.

Metoda C (w obecności niejonowego środka powierzchniowo-czynnego). Postępowano jak w metodzie A, stosując również 10% mol. środka Dobanol 91—6 (opisanego w przykł. II), licząc w odniesieniu do 3-fenoksybenzaldehydu. Po trzech godzinach mieszania poreakcyjną mieszaninę ogrzano do 40–50°C i przesączono. Do przesączu dodano 50 ml etanolu (w celu usunięcia emulsji jaka się wytworzyła), przemyto dwukrotnie 50 ml 1m wodorowęglanu sodu i raz 50 ml wody, wysuszono i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymano żądany ester z wydajnością 95% i o czystości 97%.

Wyniki z trzech doświadczeń, tj. przeprowadzonych met. A, B i C, zawiera tablica nr 4.

Przykład V. Wytworzenie estru α -cyjano-3-fenoksybenzylowego kwasu 2-/4-chlorofenylo-/3-metylopropanokarboksylowego w obecności stałego cyjanku.

W kolbie o poj. 50 ml, z mieszadłem magnetycznym, umieszczono 10 mmoli 3-fenoksybenzaldehydu, 10,5 mmola chlorku 2-/4-chlorofenylo-/3-

Tablica 4

Metoda	Katalizator		Czas reakcji (h)	Wydajność estru (%)	Czystość estru (%)
	Nazwa	Ilość (g/mol)			
A	brak	—	45	99	96
B	chlorek cztero-n-butyloamoniowy	2	2	99	94
C	Dobanol 91—6	10	3	98	97

-metylobutanoilu, 12 mmoli cyjanku sodu, 20 ml toluenu, katalizator przemiany fazowej i wodę. Całość mieszano przez różny okres czasu, a następnie analizowano. Przeprowadzono 6 takich doświadczeń zestawionych w tabl. 5. Katalizator stosowano w ilości 0,20 mmola.

Tablica 5

Dośw.	Katalizator	Ilość wody (ml)	Stos. mol. woda: NaCN	Czas reakcji (h)	Wyd. estru (%)
1	1,4,7,10,13,16-heksaoksa-cyklooktadekan	—	0,012	2 20 80	60 91 97
2	ditto	0,02	0,105	3	100
3	ditto	1,00*	4,64	2 4 20	95 98 100
4	bromek cztero-n-butyloamoniowy		0,012	2 22	30 32
5	ditto	0,02	0,105	2 18	81 98
6	ditto	1,00*	4,64	2 22	71 81

* W doświadczeniu nie występował stały cyjanek w celu porównania.

W doświadczeniach tych stosowano cyjanek sodowy, którego największe cząstki miały 0,5 mm i który zawierał 0,44% wag. wody. Stosunek molarowy wody do cyjanku sodowego obliczono uwzględniając wodę zawartą w cyjanku i dodaną. Dla porównania można podać, że stosunek molarowy wody do cyjanku sodowego w roztworze nasycenym o temp. 23°C wynosi 4,1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów benzytowych o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub cykloalkilowy, zaś A oznacza grupę fenoksy, fenylotio lub benzyłową, polegający na reakcji benzaldehydu o wzorze 3 z halogenkiem acylowym o wzorze $R.CO.Hal$, w których to wzorach R i A mają wyżej podane znaczenia, a Hal oznacza atom chlorowca, takiego jak brom lub chlor, w obecności wody, cyjanku rozpuszczalnego w wodzie i aprotonowego rozpuszczalnika nie mieszającego się zasadniczo z wodą, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora przemiany fazowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator przemiany fazowej stosuje się związek oniowy, polieter makrocycliczny lub środek powierzchniowo czynny.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako związek oniowy stosuje się związek czwartorzędowy o wzorze 4, w którym X oznacza atom azotu, fosforu lub arsenu, każde R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznacza niezależnie rodnik alkilowy, aryloalkilowy, alkiloarylowy lub aryłowy, a Y oznacza jon jednowartościowy, lub stosuje się związek sulfooniowy o wzorze 5, w którym każde R^5 , R^6 i R^7 oznacza niezależnie rodnik alkilowy, a Y oznacza jon jednowartościowy.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się czwartorzędowy związek amoniowy.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako środek powierzchniowo-czynny stosuje się pochodną poli (alkilenoksy).

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się pochodną poli(alkilenoksy) wytworzoną w reakcji alkanolu o 8—20 atomach węgla z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator przemiany fazowej i benzaldehyd o wzorze 3 w stosunku molowym od 1:5 do 1:500.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze w zakresie od 10°C do 50°C.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako aprotonowy rozpuszczalnik zasadniczo nie mieszający się z wodą stosuje się alkan, cykloalkan lub ich mieszaninę, albo węglowodów aromatyczny lub węglowodór podstawiony chlorem.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako alkan stosuje się n-heptan.

11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako węglowodór aromatyczny stosuje się toluen lub ksylen.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności fazy stałej cyjanku rozpuszczalnego w wodzie.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyjściowy stosunek molowy wody do całkowitej ilości cyjanku rozpuszczalnego w wodzie wynosi powyżej 0,05.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy halogenku acylowego o wzorze $RC(O)Hal$ do benzaldehydu o wzorze 3 wynosi w zakresie od 1,1:1,0 do 1,0:1,0.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosunek molowy halogenku acylowego do benzaldehydu wynosi 1:1 lub halogenek użyty jest z niewielkim nadmiarem.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cyjanek rozpuszczalny w wodzie stosuje się cyjanek sodowy.

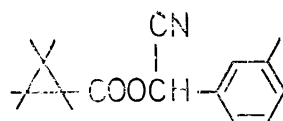
17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się benzaldehyd o wzorze 3, w którym A oznacza grupę fenoksy.

18. Sposób według zastrz. 1 albo 17, **znamienny tym**, że stosuje się halogenek acylowy o wzorze $RC(O)Hal$, w którym Hal oznacza atom chloru.

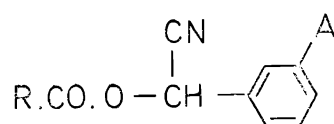
19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że stosuje się halogenek o podanym wzorze, w którym R oznacza grupę 1-4-chlorofenilo/-2-metylopropylową, 2,2,3,3-czterometylocyklopropylową lub 2-/2,2-dwuchlorowinylo/-3,3-dwumetylocyklopropylową.

20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że umieszcza się razem całkowite ilości wymaganego benzaldehydu, halogenku acylowego, wody, cyjanku oraz aprotonowego rozpuszczalnika i całość poddaje mieszaniu.

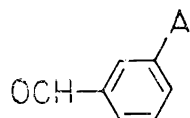
21. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że halogenek acylowy dodaje się stopniowo i podczas mieszania do mieszaniny benzaldehydu, wody, cyjanku i aprotonowego rozpuszczalnika.



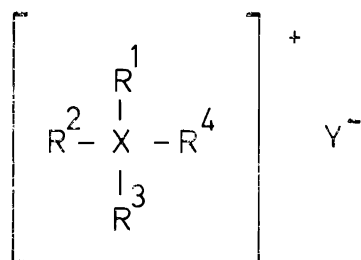
WZÓR 1



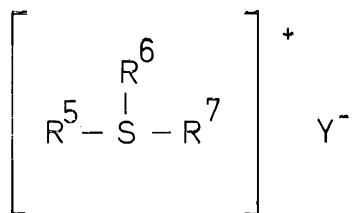
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5