

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196211
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 05 04 77

(21) (PV 3851-78)

(32) (31) (33), Právo přednosti od 09 04 76
(P 26 15 435.8)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 12 82

(51) Int. Cl.³

C 07 C 121/75

C 07 C 43/20 //

A 01 N 37/34

(72)
Autor vynálezu

FUCHS RAINER ALOIS dr., WUPPERTAL, HAMMANN INGEBORG dr.,
KÖLN, BEHRENS WOLFGANG dr., OVERATH, HOMEYER BERNHARD dr.,
LEVERKUSEN a STENDEL WILHELM dr., WUPPERTAL (NSR)

(73)
Majitel patentu

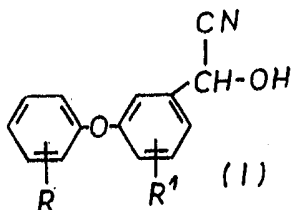
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby fenoxibenzylalkoholů

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby nových fenoxibenzylalkoholů, vhodných jako meziproduktů pro přípravu nových substituovaných fenoxibenzylalkoxykarbonylových derivátů s insekticidním a akaricidním účinkem.

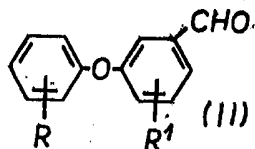
Nové substituované fenoxibenzylalkoholy odpovídající obecnému vzorci I



v němž

R a R' jsou vzájemně rozdílné a znamenají vodík, fluor nebo brom.

Fenoxibenzylalkoholy obecného vzorce I se podle tohoto vynálezu vyrábějí tím, že se fenoxibenzaldehydy obecného vzorce II

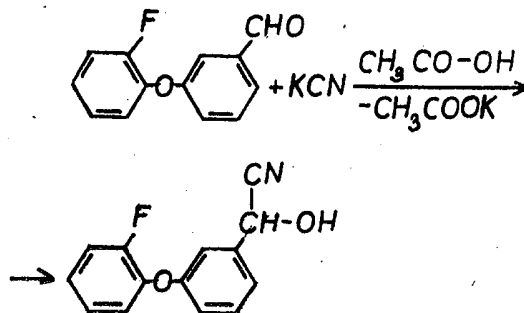


2

v němž

R a R' mají shora uvedený význam, nechají reagovat s kyanidem alkalického kovu, například s kyanidem sodným nebo kyanidem draselným, v přítomnosti kyseliny popřípadě za přídavku rozpouštědla.

Použije-li se například při postupu podle vynálezu jako výchozích látek 3-(2-fluorfenoxi)benzaldehydu a kyanidu draselného, pak lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:

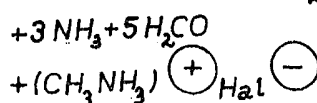
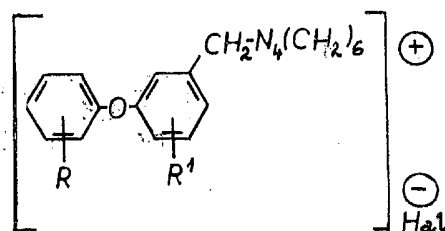
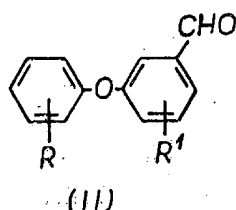
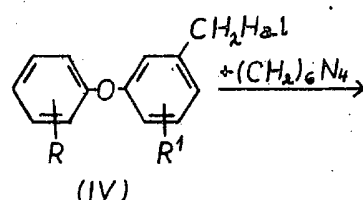


Používané výchozí látky jsou jednoznačně definovány vzorcem II. V tomto vzorci mají obecné symboly následující výhodné významy:

R znamená fluor nebo brom,
R¹ znamená vodík nebo fluor.

Kyanidy alkalických kovů jsou popsány v literatuře.

Fenoxybenzaldehydy vzorce II se mohou vyrábět obecně obvyklými postupy a sice



kde

R a R¹ mají shora uvedený význam a
Hal znamená halogen.

Jako příklady fenoxybenzaldehydů používaných k reakci podle vynálezu lze jednotlivě uvést:

- 3-(4-fluorfenoxy)benzaldehyd,
- 3-(3-fluorfenoxy)benzaldehyd,
- 3-(2-fluorfenoxy)benzaldehyd,
- 3-(4-bromfenoxy)benzaldehyd,
- 3-(3-bromfenoxy)benzaldehyd,
- 3-(2-bromfenoxy)benzaldehyd,
- 3-fenoxy-6-fluorbenzaldehyd.

Postup k výrobě sloučenin podle vynálezu se provádí výhodně za současného použití vhodných rozpouštědel a ředidel.

Jako rozpouštědla jsou vhodná výhodně voda, alkoholy, jako methanol, ethanol nebo ethery jako diethylether, nebo nitrily, jako acetonitril.

Jako kyseliny se při postupu podle vynálezu mohou používat anorganické kyseliny jako například kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová, nebo organické kyseliny, jako například kyselina octová nebo mravenčí.

Reakční teplota se může měnit v širokém rozsahu. Obecně se pracuje při teplotách od -10 do 110 °C, výhodně při -5 až 20 °C.

Reakce se nechává obvykle probíhat při atmosférickém tlaku.

Při reakci se používá kyanid ve 100 až

tím, že se například příslušné fenoxybenzylhalogenidy vzorce IV, které se připravují obvyklými metodami z příslušných fenoxytoluenů, nechají reagovat s hexamethylen-tetraminem podle následujícího reakčního schématu:

150% nadbytku. Reakce se výhodně provádí v některém ze shora uvedených rozpouštědel nebo ředidel při uvedených teplotách za míchání. Po jednohodinové až několikahodinové reakční době většinou při zvýšené teplotě se reakční směs zpracuje obecně obvyklými metodami.

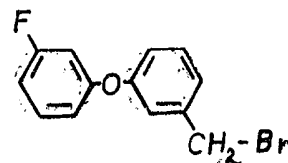
Nové sloučeniny se získávají ve formě olejů, které se buď dají destilovat, nebo se tzv. „dodestilováním“, tj. delším zahříváním za sníženého tlaku a mírně zvýšené teploty zbaví posledních těkavých podílů a tímto způsobem se čistí. K jejich charakterizování slouží index lomu nebo teplota varu.

Jako příklady nových fenoxybenzylalkoholů, které jsou použitelné pro výrobu fenoxybenzyloxykarbonylových derivátů lze jednotlivě uvést:

- 3-(4-fluorfenoxy)- α -kyanbenzylalkohol,
- 3-(3-fluorfenoxy)- α -kyanbenzylalkohol,
- 3-(4-bromfenoxy)- α -kyanbenzylalkohol,
- 3-(3-bromfenoxy)- α -kyanbenzylalkohol,
- 3-(2-fluorfenoxy)- α -kyanbenzylalkohol,
- 3-(2-bromfenoxy)- α -kyanbenzylalkohol.

Fenoxybenzylalkoholy se mohou vyrobit dále popsanými postupy.

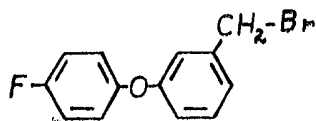
Příklad 1



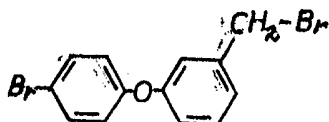
90 g (0,445 mol) 3-(3-fluorfenoxy)toluenu se rozpustí ve 300 ml bezvodého tetrachlor-

methanu a roztok se zahřívá spolu s 79,3 g N-bromsukcinimidu k varu pod zpětným chladičem. Po dosažení teploty 70 °C se přidá 5 g nitrilu azodiisomáselné kyseliny, asi po 10 až 20 minutách dojde k reakci za vývoje tepla a po odeznění exotermní reakce se reakční směs zahřívá ještě 4 hodiny k varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se potom ochladí na 10 °C, sukcinimid se odfiltruje a tetrachlormethan se oddělí ve vakuu. Zbýlý olej se destiluje při teplotě 143 až 150 °C/133 Pa. Získá se 72,9 g (58,2 procenta teorie) 3-(3-fluorfenoxy)benzylbromidu.

Analogickým způsobem se mohou vyrobit následující sloučeniny:

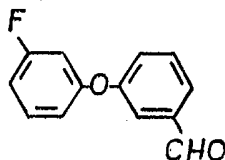


teplota varu: 145 až 150 °C/133 Pa
výtěžek: 61 % teorie



teplota varu: 160 až 165 °C/400 Pa
výtěžek: 54,5 % teorie

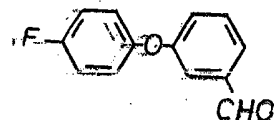
Příklad 2



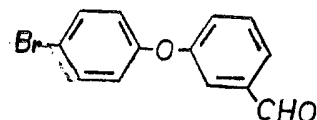
48 g (0,17 mol) 3-(3-fluorfenoxy)benzylbromidu a 47,8 g hexamethylentetraminu ve 250 ml methylenchloridu se zahřívá 3 hodiny k varu pod zpětným chladičem, načež se směs ochladí na 5 až 10 °C a vzniklá sraženina se odfiltruje. Tato sraženina se promyje 100 ml methylenchloridu, vysuší se odfiltrováním a potom se zahřívá ve 100 ml 50% vodné kyseliny octové 5 hodin k varu pod zpětným chladičem. Potom se přidá 25 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové,

směs se znovu zahřívá 30 minut k varu pod zpětným chladičem a poté se ochladí na 10 až 20 °C. K reakční směsi se přidá 200 ml vody a dvakrát se provede extrakce vždy 150 ml etheru a spojené etherické fáze se potom promyjí roztokem kyselého uhličitanu sodného a vysuší se síranem sodným. Ether se oddestiluje ve vakuu. Získá se v 31% výtěžku 3-(3-fluorfenoxy)benzaldehyd o teplotě varu 142 až 148 °C/133 Pa.

Analogickým způsobem se dají připravit následující sloučeniny.

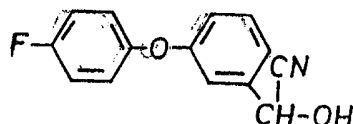


teplota tání: 48 °C
výtěžek: 62 % teorie



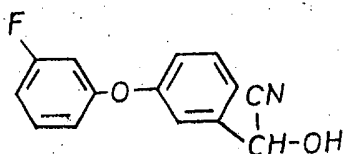
index lomu: n_D^{22} 1,6109
výtěžek: 67 % teorie

Příklad 3

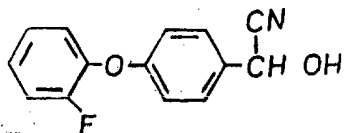


21,6 g (0,1 mol) 3-(4-fluorfenoxy)benzaldehydu se rozpustí ve 25 ml ledové kyseliny octové a při teplotě 5 °C se za míchání přikape 10,2 g kyanidu sodného rozpuštěného ve 25 ml vody. Potom se směs míchá 8 hodin při teplotě 20 °C, reakční směs se vylíje do 100 ml vody, provede se extrakce 200 ml etheru a etherická fáze se oddělí. K odstranění ledové kyseliny octové se etherická fáze promyje zředěným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a potom se vysuší síranem sodným. Po oddestilování etheru ve vakuu se získá 17 g (70 % teorie) 3-(4-fluorfenoxy)- α -kyanbenzylalkoholu o indexu lomu n_D^{23} 1,5643.

Analogickým způsobem se dají připravit následující sloučeniny:

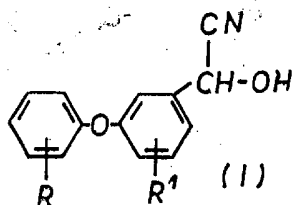


index lomu $n_D^{21} = 1,5561$
výtěžek: 93 % teorie



PREDMĚT VYNÁLEZU

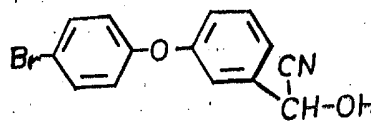
Způsob výroby fenoxylbenzylalkoholů obecného vzorce I



v němž

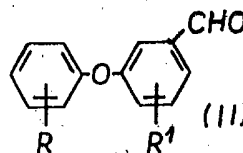
R a R' jsou vzájemně rozdílné a znamenají vodík, fluor nebo brom,

index lomu $n_D^{22} = 1,5700$
výtěžek: 69 % teorie



index lomu n_D^{22}
výtěžek: 88 % teorie

vyznačující se tím, že se fenoxylbenzaldehydy obecného vzorce II



v němž

R a R' mají shora uvedený význam,

uvádějí v reakci s kyanidem alkalického kovu, například s kyanidem sodným nebo s kyanidem draselným, v přítomnosti kyseliny a popřípadě za přídavku rozpouštědla.