



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198298

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 69/74

// A 01 N 31/74

/22/ Přihlášeno 10 05 78

(21) /PV 2980-78/

/32//31//33/ Právo přednosti od 11 05 77
/P 27 21 185.4/
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 09 82

(72) Autor vynálezu

NAUMANN KLAUS dr., KOELN, SCHUBART RÜDIGER dr., BERGISCHE-GLADBACH
a SCHMIDT THOMAS dr., WUPPERTAL /NSR/

(73) Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN /NSR/

(54) Způsob výroby substituovaných benzylesterů vinylcyklopropankarboxylových kyselin

1

Vynález se týká nového cenného způsobu výroby čistých substituovaných benzylesterů vinylcyklopropankarboxylových kyselin.

Je již známo, že substituované benzylestery substituovaných vinylcyklopropankarboxylových kyselin, zvláště 3-fenoxybenzylester 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimetylcyklopropankarboxylové kyseliny, lze získat tím, jestliže se soli příslušných kyselin s alkalickými kovy nebo terciární amoniové soli příslušných kyselin uvádějí v reakci s 3-fenoxybenzyltriethylamoniumbromidem /belgický patent č. 818 498/.

3-Fenoxybenzylbromid, nutný jako výchozí látka pro kvartérní sůl, je dostupný podle DOS č. 2 612 115. Přesto však je používání bromu z hospodářských a technických důvodů nežádoucí.

Benzylestery cyklopropankarboxylové kyseliny se dají vyrábět také z chloridů těchto kyselin a 3-fenoxybenzylalkoholu. Tento alkohol je však dostupný pouze zdlouhavou cestou, ať již oxidací 3-fenoxytoluenu za vzniku 3-fenoxybenzoové kyseliny a následující redukci etylesteru /DOS č. 2 604 474/, nebo přes předchozí chloraci postranního řetězce 3-fenoxytoluenu, která skýtá směs produktů /DOS č. 2 402 457/.

Příprava chloridu kyseliny tak vyžaduje přípravu volných kyselin, které vznikají kyselým zmýdlením alkylesteru přímo /Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 2230 /1959/ nebo alkalickým zmýdlením v nižších alkoholech po okyselení solí /DOS č. 2 505 398 a DOS č. 2 621 830/.

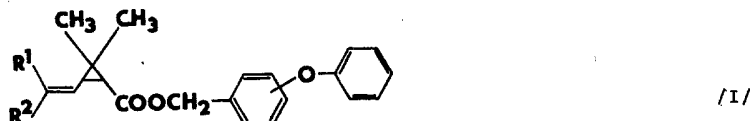
Substituované estery vinylcyklopropankarboxylové kyseliny se dají čistit jen ekonomicky málo vhodným způsobem chromatografií /britský patent č. 1 413 491/.

Z Liebigs Annalen der Chemie 688, 28 /1965/ a J. Amer. Chem. Soc. 92, 7220 /1970/ je již známo, že se deriváty vinylcyklopropanu nad 200 °C přesmykují nebo dochází k posunu vodíku v poloze 1,5 za rozšíření, popřípadě otevření kruhu.

Dosud nebylo možno vyrábět substituované estery vinylcyklopropankarboxylové kyseliny jednoduchým chemickým postupem, například reakcí solí vinylcyklopropankarboxylových kyselin s alkalickými kovy s příslušnými benzylchloridy, protože nebylo možné ekonomicky proveditelné

čištění reakčních produktů. Bylo tudíž v každém případě poukazováno na to, aby se vycházelo z pokud možno čistých výchozích látek, čímž ovšem již při výrobě výchozích látek dochází k příslušným ztrátám na výtěžcích. Dále bylo poukazováno na to, aby se používalo takových výchozích látek, které se dají snadno čistit.

Nyní bylo zjištěno, že substituované benzylestery vinylcyklopropankarboxylových kyselin obecného vzorce I,



v němž

R^1 a R^2 jsou stejné nebo vzájemně rozdílné a znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen,

se mohou vyrobit zvláště levně v čisté formě tím, že se ester obecného vzorce II,



v němž

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a

R^3 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

zmýdelní v alkalickém prostředí a přitom získané soli se bez předchozího čištění uvádějí v reakci s benzylchloridy vzorce III,



které jsou obsaženy v reakčním roztoku fotochlorace v plynné fázi při teplotách 200 až 300 °C sloučenin vzorce IV



a takto získané znečištěné substituované estery vinylcyklopropankarboxylové kyseliny obecného vzorce I se destilují při teplotách 100 až 300 °C a při tlacích 0,133 Pa až atmosférickém tlaku.

Dále bylo zjištěno, že benzylchloridy obecného vzorce III je možno získat zvláště příznivým způsobem, tím, že se sloučeniny obecného vzorce IV podrobují fotochloraci v plynné fázi při teplotách 200 až 300 °C.

Dále bylo zjištěno, že substituované estery vinylcyklopropankarboxylových kyselin obecného vzorce I se mohou vyrábět v čisté formě tím, že se destilují při teplotách 100 až 300 °C při tlacích 0,13 Pa až atmosférickém tlaku.

Za vyslovené překvapující lze označit skutečnost, že se estery vzorce I dají destilovat v nezměněném stavu, protože bylo nutno očekávat, že bude docházet k přesmykům, známým ze stavu techniky.

Překvapující je také skutečnost, že chlorace v plynné fázi při vyšší teplotě probíhá výlučně v postranním řetězci, vzhledem k tomu, že příslušné reakce v kapalně fázi při teplotách nad 200 °C za radikálových podmínek /DOS č. 2 402 457/ vedou ke směsi různých produktů, která obsahuje také 3-fenoxibenzylchlorid.

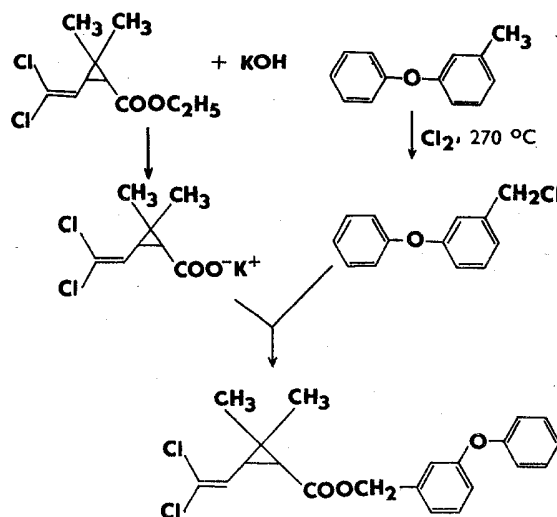
Dále je překvapující, že reakce solí s alkalickými kovy s nepolárním reakčním roztokem, který byl získán chlorací v plynné fázi, skýtá bez dalšího ředění polárním rozpouštědlem hladce produkty vzorce I, vzhledem k tomu, že reakce tohoto typu se provádějí v polárním prostředí /Synthesis 1975, 805/.

Postup podle vynálezu má řadu výhod. Tak je možno při alkalickém zmýdelnění substituovaných alkylesterů vinylcyklopropankarboxylových kyselin hydroxidy alkalických kovů v nižších

alkoholech přímo používat zprvu vzniklých solí po odstranění rozpouštědla, aniž je nutno provádět izolaci příslušných volných kyselin. Rovněž tak je možno bez dalšího čištění používat k reakci reakční roztok vzniklý při fotochloraci v plynné fázi sloučeniny vzorce IV, který obsahuje benzylchloridy vzorce III, jakož i nezreagované sloučeniny vzorce IV. Použití čistého benzylchloridu vzorce III je tedy zbytečné.

Vedlejší produkty, které vznikají v malém množství v průběhu reakcí, a nezreagované výchozí látky se dají oddělit vakuovou destilací ve formě přední frakce /předkap/ nebo jako zbytku po destilaci. Žádané estery obecného vzorce I se získávají destilací ve frakcích při teplotách nad 200 °C a tlacích asi od 13,3 Pa v čistém stavu.

Výrobu čistého 3-fenoxybenzylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny z etylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny a 3-fenoxytoluenu lze znázornit reakčním schématem:



Vzorec I definuje připravované sloučeniny. V tomto vzorci znamenají výhodně symboly R¹ a R² metyl, chlor, brom.

Zvláště vhodný je postup podle vynálezu pro přípravu následujících sloučenin v čistém stavu:

3-fenoxybenzylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny, a odpovídajících esterů s 2-/2,2-dibromvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylovou kyselinou a 2-/2-metylprop-1-enyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylovou kyselinou.

Pro reakci potřebné výchozí látky, tj. substituované alkylestery vinylcyklopropankarboxylových kyselin, popřípadě jejich soli s alkalickými kovy a popřípadě substituované tolueny, popřípadě benzylchloridy jsou známe nebo se mohou vyrábět analogicky podle známých postupů /DOS č. 2 539 895, DAS č. 2 436 178, DOS č. 2 604 474 a DOS č. 2 402 457/.

Fotochlorace sloučenin obecného vzorce III v plynné fázi, která je rovněž součástí tohoto vynálezu, se provádí bez použití ředidla nebo dalších pomocných látek tím, že se suché sloučeniny vzorce III uvádějí k varu a v parní fázi, popřípadě v přítomnosti UV-záření se v suchém stavu přivádí plynný chlor zředěný inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem. Reakční teplota pro reakci v plynné fázi se pohybuje v rozmezí 200 až 400 °C. Výhodnou reakční teplotou je teplota varu příslušných sloučenin vzorce III, například 270 °C. Reakce se může provádět také v mírném vakuu, avšak také za mírně zvýšeného tlaku. Používá se 0,1 až 1 mol chloru na 1 mol sloučeniny vzorce III. Výhodně se však pracuje jen k dosažení chloračního stupně od 25 do 75 %. Benzylchloridy vzorce III je možno získat v čistém stavu frakcionací reakčního roztoku. Pro další použití postupem podle vynálezu je však vhodný přímo vznikající reakční roztok.

Jako příklad benzylchloridů, které lze vyrobit chlorací v plynné fázi podle vynálezu, lze uvést 3-fenoxybenzylchlorid.

Za účelem přípravy solí substituovaných 2-vinyl-3,3-dimethylcyklopropankarboxylových kyselin se zmýdelňují odpovídající metyl- nebo etylestery ekvivalentním množstvím hydroxidu sod-

ného nebo hydroxidu draselného v metanolu, popřípadě v přítomnosti několika ekvivalentů vody několikahodinovým varem, přičemž dochází k úplnému zmýdelnění. Použitím tlaku při vyšších teplotách se dá tento reakční stupeň urychlit.

Výhodně se však nechá sloučenina vzorce IV, například 3-fenoxytoluen, používat jako reakční prostředí pro zmýdelnění při použití práškového hydroxidu sodného nebo práškového hydroxidu draselného a při teplotách 50 až 180 °C, výhodně 80 až 150 °C. Průběh zmýdelňování se dá potom sledovat pomocí předestilovaného metanolu nebo etanolu. Výhodné pro tuto variantu zmýdelňování jsou krátké reakční doby /asi 30 minut/. Takto získaná reakční směs obsahuje ve formě suspenze soli příslušných karboxylových kyselin s alkalickými kovy a může se stejně jako zbytek zahuštěné reakční směsi po zmýdelnění přímo používat k reakci s reakčním roztokem shora popsané chlorace v plynné fázi. Stechiometrický poměr soli s alkalickým kovem: chlor-metylderivátu činí alespoň 1:1. Popřípadě je možné, jak je popsáno v Synthesis 1975, str. 805, přidávat jako katalyzátor například pentametyldietylentriamin nebo tetrametyletyléndiamin.

K dokončení tvorby substituovaných benzylesterů vinylcyklopropankarboxylových kyselin obecného vzorce I se reakční směs zahřívá na teploty 20 až 150 °C, výhodně 60 až 120 °C po dobu 3 až 5 hodin. Po oddělení anorganických vedlejších produktů odfiltrováním nebo vytřepáním s vodou se reakční směs destiluje způsobem popsaným shora, aby se získaly čisté produkty vzorce I.

Popsané reakce se dají provádět také tak, že se k reakčnímu roztoku chlorace přidá odpovídající množství metylesteru nebo etylesteru karboxylové kyseliny a práškový hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, jakož i katalyzátor a potom se izoluje produkt, jak popsáno shora.

Nezreagované sloučeniny vzorce III, které zčásti slouží jako reakční prostředí a které kromě jiného obsahují nepatrné podíly na jádře chlorovaných produktů, se dají popřípadě po provedeném čištění znovu vracet do stupně chlorace, popřípadě zmýdelnění, čímž se dosáhne kontinuálního provádění reakce.

Získané čisté sloučeniny vzorce I jsou velmi účinnými insekticidy [Nature 246, 5429 /1973/. Agr. Biol. Chem. 37, 2681 /1973/, DOS č. 2 547 534, Agr. Biol. Chem. 40, 247 /1976/].

P ř í k l a d y p r o v e d e n í

P ř í k l a d 1

Alkalické zmýdelnění etylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimetylcyklopropankarboxylové kyseliny metanolicným roztokem hydroxidu sodného

1 mol etylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimetylcyklopropankarboxylové kyseliny se vaří s 1 mol hydroxidu draselného v 0,5 litru metanolu v přítomnosti 5 mol vody po dobu 10 hodin. Reakční roztok se zahustí ve vakuu až do vzniku mýdlovité hmoty draselných solí.

P ř í k l a d 2

Alkalické zmýdelnění metylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimetylcyklopropankarboxylové kyseliny hydroxidem sodným v 3-fenoxytoluenu

0,2 mol metylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimetylcyklopropankarboxylové kyseliny ve 300 ml 3-fenoxytoluenu se spolu s 0,2 mol práškového hydroxidu sodného zahřívá 30 minut na 135 °C, přičemž se metanol oddestilovává. Vzniklá suspenze sodných solí se dále používá pro reakci v příkladu 4.

P ř í k l a d 3

Chlorace 3-fenoxytoluenu v plynné fázi

Ve varné baňce s 30 cm náplňovou kolonou, a na ní navazující reakční zóně opatřené fritami pro přívod plynu, úsekem pro ozařování a chladičem, se zahřívá 0,75 mol suchého 3-fenoxytoluenu. Do horké páry nad kolonou se nyní za ozařování rtuťovou výbojkou zavádí 0,25 mol suchého plynného chloru, zředěného dusíkem v poměru 1:1. Obsah reakční baňky vykazuje podle plynové chromatografické analýzy vedle 3-fenoxytoluenu 3-fenoxybenzylchlorid v 95% čistotě.

Konverze chloru na 3-fenoxybenzylchlorid je tudíž téměř kvantitativní. Při destilaci nezůstává ve vakuu žádný zbytek.

P ř í k l a d 4

3-fenoxybenzylester 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny

Varianta a

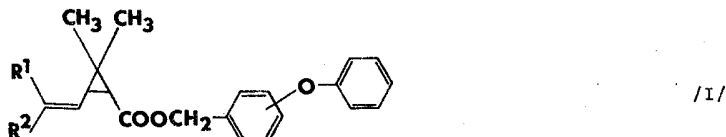
Suspenze sodné soli 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny v 3-fenoxytoluenu získaná v příkladu 2 se zahřívá s reakčním roztokem z příkladu 3, který obsahuje 3-fenoxybenzylchlorid v 3-fenoxytoluenu jako rozpouštědlo, spolu s 10 g pentametyldietyléntriáminu 5 hodin na 100 °C. Potom se reakční směs zfiltruje, promyje se 3-fenoxytoluenem a nejdříve se oddělí na tenké vrstvě podíly vroucí ve vakuu při 13,3 Pa až do 150 °C. Výševroucí frakce se potom frakcionují, teplota varu 190 až 210 °C/13,3 Pa. Spektroskopická data souhlasí s autentickými vzorky /DOS č. 2 539 895/. Výtěžek vztažený na původně použitý metylester = 88 %.

Varianta b

Podle příkladu 3 se 3-fenoxytoluen nechá reagovat s 0,3 mol chloru tak, aby reakční roztok obsahoval po chloraci 0,28 mol 3-fenoxybenzylchloridu. Potom se přidá 0,28 mol etylesteru 2-/2,2-dichlorvinyl/-3,3-dimethylcyklopropankarboxylové kyseliny a 0,28 mol práškového hydroxidu sodného a 0,01 mol pentametyldietyléntriáminu a reakční směs se zahřívá 5 hodin na 130 stupňů C, přičemž se nejdříve oddestiluje 0,28 mol etanolu. Po zpracování, tak jak je popsáno shora, se po destilaci získá žádaný produkt.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby substituovaných benzylesterů vinylcyklopropankarboxylových kyselin obecného vzorce I,



v němž

R¹ a R², které jsou stejné nebo vzájemně rozdílné, znamenají alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo halogen, vyznačující se tím, že se ester obecného vzorce II,



v němž

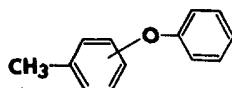
R¹ a R² mají shora uvedený význam a

R³ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

zmýdelní v alkalickém prostředí a přitom získané soli se bez předchozího čištění uvádějí v reakci s benzylchloridy vzorce III,



které jsou obsaženy v reakčním roztoku fotochlorace, v plynné fázi při teplotách 200 až 300 stupňů C sloučenin vzorce IV



/IV/

a takto získané znečištěné substituované estery vinylcyklopropankarboxylových kyselin obecného vzorce I se destilují při teplotách 100 až 300 °C a při tlacích 0,133 Pa až atmosférickém tlaku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při zmýdelnění esterů obecného vzorce II práškovým hydroxidem sodným nebo hydroxidem draselným používá jako rozpouštědla sloučeniny vzorce IV.