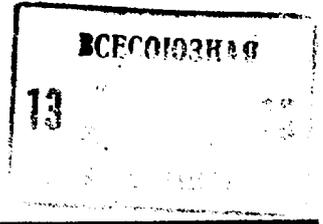




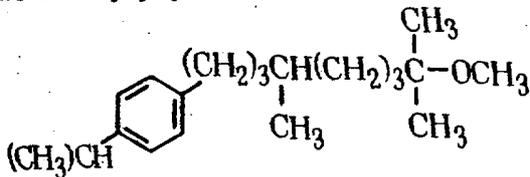
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

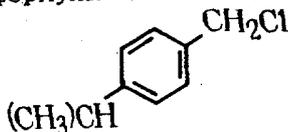
К ПАТЕНТУ



- (21) 3327707/23-04
(22) 04.09.81
(31) 184506
(32) 05.09.80
(33) US
(46) 15.11.85. Бюл. № 42
(71) Стауффер Кемикал Компани (US)
(72) Деффри Дин Роббинс (US)
(53) 547.27.07(088.8)
(56) Патент США № 4002769, кл. 424-339, опублик. 1970.
(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-МЕТОКСИ-2,6-ДИМЕТИЛ-9-(П-ИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)НОНАНА формулы

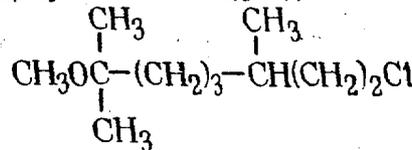


отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, бензилхлорид формулы

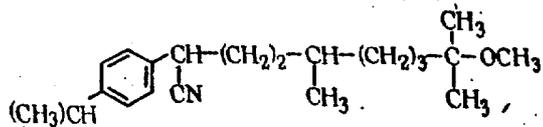


обрабатывают цианидом натрия в присутствии метилтрикаприламмонийхлорида при повышении температуры от 0

до 75°C или в присутствии этанола при температуре кипения, отгоняют избыток этанола и полученный при этом соответствующий бензилцианид подвергают взаимодействию с 7-метоксисцитронеллилхлоридом формулы

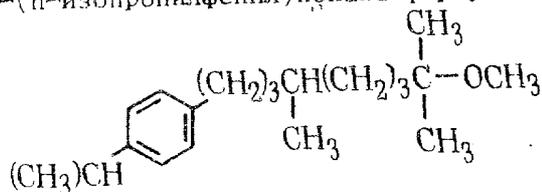


в присутствии водного раствора едкого натра и метилтрикаприламмонийхлорида в качестве катализатора в среде мезитилена при повышении температуры от 22,5 до 70°C, а затем охлаждении до 61-64°C, образовавшийся при этом 2-метокси-2,6-диметил-8-циан-9-(п-изопропилфенил)нонан формулы



обрабатывают в безводной среде металлическим натрием и изопропиловым спиртом в толуоле при кипячении.

Изобретение относится к способам получения 2-метокси-2,6-диметил-9-(*n*-изопропилфенил)нонана формулы



который может быть применен для контроля и регулирования созревания насекомых.

Цель изобретения — упрощение процесса.

Пример 1. Способ получения 2-метокси-2,6-диметил-9-(*n*-изопропилфенил)нонана.

1. Цианирование.

В колбу помещают 64,5 г (1,25 моль) 95%-ного цианида натрия и 56 мл воды. Смесь нагревают при 40°C в течение 5 мин для растворения большей части цианида натрия. Затем добавляют из капельной воронки в течение 27 мин при постоянной температуре раствор 169 г (1,00 моль) *n*-изопропилбензилхлорида в 127 г (157 мл) этанола. Смесь нагревают до температуры рефлюкса (приблизительно 81°C), затем выдерживают при этой температуре в течение 3 ч. Всплывшую вверх жидкость красного цвета декантируют, а твердое вещество промывают метиленхлоридом, соединенным с жидкостью красного цвета. Твердое вещество (в основном хлорид натрия) идет в отходы. Жидкость отгоняют в вакууме при 60°C, обрабатывают 150 мл метиленхлорида, потом 150 мл четыреххлористого углерода и промывают 20 мл воды. Водную фазу сбрасывают в отходы. Органическую фазу промывают 100 мл 2,5%-ного водного раствора хлорида натрия, затем сушат над сульфатом магния, фильтруют, отгоняют в вакууме при 50°C.

Получают 162,0 г жидкости красного цвета (95%), которую идентифицируют как *n*-изопропилбензилцианид методом ИК- и ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии (мс).

Этот продукт дистиллируют в вакууме при 75–79°C для отделения непрореагировавшего этанола и побочного продукта *n*-изопропилбензилового спирта.

II. Алкилирование.

В колбу помещают 27 мл 50%-ного водного раствора гидроксида натрия,

3,0 г мезитилена (соответствует внутреннему стандарту для анализа методом газовой хроматографии), 0,7 г метилтрикаприлиламмонийхлорида (aliquat® 336) и 17,7 г (0,111 моль) *n*-изопропилбензилцианида (полученного в предыдущей стадии). Устанавливают температуру 22,5°C. Затем при перемешивании добавляют в течение 10 мин 20,7 г (0,100 моль) 7-метоксицитронеллилхлорида. Смесь выдерживают при 25°C в течение 3,5 ч. Затем температуру повышают до 48–52°C и смесь выдерживают при этой температуре в течение 8,5 ч. После этого температуру повышают до 70°C и выдерживают при этой температуре в течение 3 ч. К концу этого периода температуру понижают до 61–64°C и смесь выдерживают при этой температуре еще 2,5 ч. Реакционную смесь охлаждают до температуры –4°C на бане диоксид углерода — изопропанол и добавляют 100 мл воды при охлаждении для поддержания температуры ниже 10°C. Потом добавляют при перемешивании 100 мл толуола. В смеси легко происходит разделение фаз. Водную фазу экстрагируют путем добавления 50 мл толуола, а органическую фазу промывают последовательно 100 мл воды, 100 мл 2 н. соляной кислоты и еще одной порцией (100 мл) воды. Органическую жидкость темно-коричневого цвета сохраняют, растворитель отгоняют в вакууме.

Получают 34,1 г масла, которое представляет собой 2-метокси-2,6-диметил-8-циан-9-(*n*-изопропилфенил)нонан, идентифицированный методами ИК, ЯМР и мс.

III. Децианирование.

В колбу с атмосферой азота помещают 17,5 г (0,76 моль) металлического натрия и 75 мл безводного толуола. Смесь нагревают с рефлюксом и перемешивают до тонкого разделения натрия. Затем добавляют по каплям при перемешивании со скоростью, достаточной для поддержания сильного рефлюкса смеси, 18,2 г (0,050 моль) продукта реакции (II) и 22,7 г (29 мл) абсолютного изопропанола, по окончании чего добавляют вторую порцию 29 мл изопропанола с такой же скоростью. Затем смесь охлаждают и добавляют 100 мл 96%-ного этанола до полного растворения натрия.

Реакционная смесь представляет собой мутную желтую жидкость с большим количеством белых кристаллов. Жидкость декантируют. Кристаллы промывают дважды толуолом и толуоловые растворы соединяют с органической жидкостью. Затем из этой жидкости отгоняют растворитель в вакууме при 50°C, обрабатывают 200 мл толуола и промывают 100 мл воды. Потом водную фазу промывают 50 мл толуола. Соединенную органическую фазу снова промывают 50 мл воды, затем двумя порциями (каждая по 50 мл) 4 н. соляной кислоты и снова водой с последующей промывкой 50 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и опять водой. После этого органическую фазу отгоняют в вакууме при 60°C.

Получают 15,6 г прозрачного желто-коричневого подвижного масла с содержанием 83,3 вес.% целевого продукта (метод газовой хроматографии). Это соответствует выходу 76,8% в расчете на метоксицитронеллилхлорид. Строение продукта подтверждено ИК, ЯМР и мс.

П р и м е р 2. Осуществление предлагаемого способа с использованием катализатора фазового переноса в реакции I.

1. Цианирование.

В колбу помещают 42,2 г (0,052 моль) *n*-изопропилбензил хлорида, 4,2 г мезитилена и 0,7 г (0,0013 моль) метилтрикаприлиламмонийхлорида. Ингредиенты хорошо перемешивают, затем добавляют 18,4 г (0,375 моль) цианида натрия и смесь охлаждают до 0°C. После этого добавляют 2,5 г воды. Температура быстро повышается и устанавливается на 7°C. Затем смесь охлаждают до 0°C и температуру поддерживают на этом уровне в течение 2 ч. Охлаждающую баню снимают, температуру повышают до 25°C и смесь выдерживают при такой температуре в течение 1,5 ч. Затем температуру повышают до 50°C и смесь выдерживают при такой температуре в течение 1 ч, после чего температуру повышают до 75°C и смесь выдерживают при указанной температуре в течение 6 ч. Затем реакционную смесь промывают хлористым метилом и водой, после чего сушат над сульфатом магния. Растворитель отгоняют в вакууме при 40°C, в результате

чего получают 42,4 г *n*-изопропилфенил-ацетонитрила в виде красной жидкости. Структура полученного соединения подтверждена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

5 Выход продукта составляет примерно 95% в расчете на бензилхлорид.

11. Алкилирование.

В колбу помещают 27 мл 50%-ного водного раствора гидроокиси натрия, 3,0 г мезитилена (внутренний стандарт для газохроматографического анализа), 0,6 г метилтрикаприлиламмонийхлорида (aliquat® 336) и 17,7 г (0,111 моль) *n*-изопропилбензилцианида (полученного на предыдущей стадии). Температуру устанавливают равной 22,5°C. Затем при перемешивании в течение 10 мин добавляют 20,7 г (0,100 моль) 7-метоксицитронеллилхлорида. Смесь выдерживают при 25°C в течение 3,5 ч. Затем температуру повышают до 48-52°C и полученную смесь выдерживают при этой температуре в течение 8,5 ч. После этого температуру повышают до 70°C и смесь выдерживают при такой температуре в течение 3 ч. Затем температуру понижают до 61-64°C и смесь выдерживают при этой температуре в течение 2,5 ч. Реакционную смесь охлаждают до -4°C на бане со смесью CO₂ - изопропанол и при охлаждении добавляют 100 мл воды с целью поддержания температуры на уровне ниже 10°C. Затем при перемешивании добавляют 100 мл толуола. Происходит разделение смеси на фазы. Водную фазу экстрагируют 50 мл толуола, органическую фазу промывают 100 мл воды, 100 мл 2 н. раствора хлористоводородной кислоты и еще 100 мл воды. Органическую жидкую фазу, имеющую темно-коричневый цвет, сохраняют, растворитель отгоняют в вакууме с образованием 34,1 г масла 2-метокси-45 -2,6-диметил-8-циано-9-(*n*-изопропилфенил)нонана, идентифицированного методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

50 Выход первой стадии ~ 76,8%.

Предложенный способ более прост, его осуществляют в три стадии вместо четырех по известному способу, при этом нет необходимости в применении трифенилфосфина, ацетата ртути и труднодоступного платинового катализатора.