

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 455

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	150 455	(44)	02.09.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 07 C 69/003 C 07 C 69/62 C 07 C 69/76 C 07 C 69/708 C 07 C 121/75 C 07 C 147/06
(21)	AP C 07 C / 211 694	(22)	20.03.79		
(61)	142 961				
(31)	890 568 890 721	(32)	20.03.78 20.03.78	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Berkelhammer, Gerald, US; Kameswaran, Venkataraman, IN

(73) American Cyanamid Company, Wayne, US

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylestern

(57) Einigen der im Hauptpatent beschriebenen Estern kommt besonders große Bedeutung zu, wenn sie von optisch aktiven Säuren abgeleitet werden. Die Herstellung der racemischen Säuren und ihrer Ester ist im Hauptpatent beschrieben. Die optisch aktiven Säuren werden durch übliche optische Spaltung erhalten. Beispielsweise wird zur optischen Spaltung von alpha-Isopropyl-4-difluormethoxyphenylelessigsäure (-)-alpha-Phenethylamin, das in wässrigem Ethanol gelöst ist, zu der ebenfalls in Ethanol gelösten racemischen Säure gegeben. Die hierbei erhaltene (+)-Säure wird dann wie im Hauptpatent beschrieben in den Ester überführt.

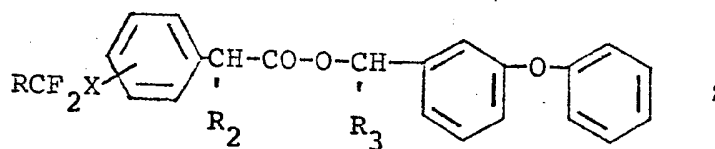
Verfahren zur Herstellung von
Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester

(Zusatz zu Patent DDAP.142.961.,

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine weitere Ausbildung des Gegenstandes von Patent DD-AP.142.961.

Gegenstand des Hauptpatents ist ein Verfahren zur Herstellung von Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylestern der allgemeinen Formel



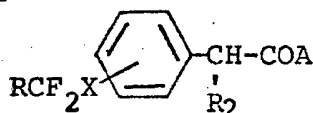
worin der Substituent der Formel $\text{RCF}_2\text{X}-$ in m- oder p-Stellung zu dem Kohlenstoffatom steht, an das die Alkansäure-estergruppe gebunden ist, und

- X ein Schwefelatom, ein Sauerstoffatom, eine Sulfinylgruppe oder eine Sulfonylgruppe,
- R ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom, ein Chloratom, eine Difluormethylgruppe oder eine Trifluormethylgruppe

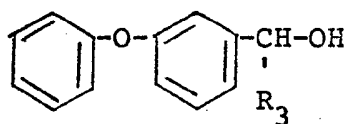
R_2 eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine tert.-Butylgruppe oder eine Isopropenylgruppe und

R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Cyanogruppe

bedeuten, sowie der optischen Isomeren dieser Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der A ein Halogenatom bedeutet und R und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem m-Phenoxybenzylalkohol der allgemeinen Formel



in der R_3 die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, in Gegenwart eines tertiären organischen Amins als Säureakzeptor und eines inerten organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von 10 bis 30 °C umsetzt.

Die nach dem Hauptpatent erhältlichen Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester sind wertvolle Mittel zur Bekämpfung von Insekten und Milben.

Bei der weiteren Bearbeitung dieses Gebiets hat sich gezeigt, daß einigen der im Hauptpatent beschriebenen Ester besonders große Bedeutung zukommt, wenn sie von optisch aktiven Säuren abgeleitet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der Ester aus racemischem alpha-Cyano-m-phenoxybenzylalkohol und der (+)-alpha-Isopropyl-4-di- oder -trifluor-methoxyphenylacetylchlorid.

Die Herstellung der racemischen Säuren und ihrer Ester ist im Hauptpatent beschrieben. Die optisch aktiven Säuren werden durch übliche optische Spaltung erhalten.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung weiter erläutert.

B e i s p i e l 1

Optische Spaltung von alpha-Isopropyl-4-difluormethoxyphenyllessigsäure

Eine warme Lösung (60 °C) von 4,96 g (-)-alpha-Phenethylamin in 20 ml wäbrigem Ethanol (60 % Ethanol) wird zu einer warmen Lösung (60 °C) von 20 g der racemischen Säure in 50 ml wäbrigem Ethanol (60 % Ethanol) gegeben, wobei mit einem Magnetrührer gerührt wird. Während des langsamen Abkühlens der Lösung auf Zimmertemperatur fällt das Salz in Form einer weißen kristallinen Substanz aus. Nach Stehenlassen der Mischung über Nacht werden die Feststoffe abfiltriert, mit 10 ml wäbrigem Ethanol gewaschen und getrocknet. Man erhält so 9,5 g Substanz vom F. = 184 bis 188 °C. Der Drehwert der aus diesem Salz erhaltenen Säure beträgt $[\alpha]_D^{Zimmertemp.} = +37,1^\circ$ (CHCl₃, C = 1,439 g/100 ml). Zweimaliges Umkristallisieren dieses Salzes aus wäbrigem Ethanol (60 % Ethanol) führt zu weißen Nadeln vom F. = 185 bis 187 °C, und die daraus erhaltene Säure zeigt $[\alpha]_D^{Zimmertemperatur} = +40,4^\circ$ (CHCl₃, C = 1,353 g/100 ml).

B e i s p i e l 2

Herstellung von (+)-alpha-Cyan-m-phenoxybenzyl-(+)-alpha-isopropyl-4-difluormethoxyphenylacetat

Die nach Beispiel 1 erhaltene (+)-Säure wird nach den in den Beispielen 15 und 16 des Hauptpatents beschriebenen Arbeitsweisen in den Ester übergeführt. $N_D^{23} = 1,5432$; NMR (CDCl₃) delta 6,8 bis 7,5 (m, 13H, ArH), 6,43 (t, J = 7₄ Hz, 1H, OCHF₂), 6,30 und 6,23 (2s, 1H, CH-CN), 3,27 (d, J=10Hz, 1H, CH-CH(CH₃)₂).

B e i s p i e l 3

Optische Spaltung von alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure

Eine Mischung aus 26,2 g der racemischen Säure und 12,1 g (-)-alpha-Phenethylamin in 2 l wäbrigem Ethanol (60 % Ethanol) wird zum Lösen auf einem Dampfbad erwärmt und langsam auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Das Salz wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 16,9 g Substanz vom F. = 189 bis 193 °C. Das Salz wird zweimal aus einem Liter bzw. 600 ml wäbrigem Ethanol (60 % Ethanol) umkristallisiert, und man erhält 8,0 g Substanz vom F. = 194 bis 196 °C. Die (+)-Säure wird durch Neutralisieren des Salzes mit verdünnter Salzsäure, Extrahieren mit Ether und Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

$[\alpha]_D^{Zimmertemp.} = +35,5^\circ$ (CHCl₃, C=6,0 g/100 ml).

B e i s p i e l 4

Herstellung von (+)-alpha-Cyan-m-phenoxybenzyl-(+)-alpha- isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetat

Unter Verwendung der (+)-alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylelessigsäure wird nach den in den Beispielen 15 und 16 des Hauptpatents beschriebenen Arbeitsweisen das Produkt als blaßgelbes Öl erhalten.

$[\alpha]_D^{Zimmertemp.} = 6,1^\circ$ (CHCl₃, C = 5 g/100 ml).

Bei der Verwertung der insektiziden Wirkung der vorstehend beschriebenen Ester nach den im Hauptpatent beschriebenen Arbeitsweisen werden die aus den folgenden Ergänzungen zu den Tabellen I bis III des Hauptpatents ersichtlichen Ergebnisse erhalten.

Tabelle I
Bewertung der insektiziden Wirkung

Verbindung	% Mortalität											
	Tabakraupenlarve 1. Entwicklungsstadium				Blatthüpfer				Blattlaus			
	300 ppm	100 ppm	10 ppm		100 ppm	10 ppm	1 ppm		100 ppm	10 ppm	1 ppm	0,1 ppm
<p>(+)-Säure</p> <chem>Fc1ccc(cc1)C(C)(C)C(C#N)C(=O)Oc2ccc(cc2)Oc3ccccc3</chem> <p>(+)-Alkohol</p> <chem>Fc1ccc(cc1)C(C)(C)C(C#N)C(=O)Oc2ccc(cc2)Oc3ccccc3</chem>	100	100	100		100	100	90	0	100	100	100	0

Tabelle II
Bewertung der insektiziden Wirkung

Verbindung	% Mortalität									
	Moskitolarven				Baumwollraupe				Mexikanische Marienkäfer	
	1,2 ppm	0,4 ppm	0,04 ppm	0,004 ppm	1000 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm	10 ppm	1 ppm
(+)-Säure <chem>Fc1ccc(cc1)C(C)C(C#N)C(=O)Oc2ccc(cc2)Oc3ccccc3</chem> (+)-Alkohol	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50

Tabelle III

Insektizide Wirkung

Verbindung	% Mortalität									
	Phosphatresistente Milben				Tabakraupe im 3. Entwicklungsstadium				Kohlraupe i. 3. Entwicklungsstadium	
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	10 ppm	1000 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	1000 ppm	10 ppm
<p>(+)-Säure</p> <chem>Fc1ccc(cc1)C(C)(C)C(=O)O[C@H](C#N)Cc2ccc(Oc3ccccc3)cc2</chem> <p>(+)-Alkohol</p>	100	100	100	0	100	100	100	100	100	100

211074 0-

- 7 -

ERFINDUNGSANSPRUCH

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von
Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester nach Patent DD-AP. 142 961

dadurch gekennzeichnet, daß man racemischen alpha-Cyano-
m-phenoxybenzylalkohol mit optisch aktiven (+)-alpha-Iso-
propyl-4-di- oder -trifluormethoxyphenylacetylchlorid um-
setzt und (+)-alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl-(+)-alpha-Iso-
propyl-4-di- oder -trifluormethoxyphenylacetat gewinnt.