

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	(32)	20.03.78	(33)	US
	890 721		20.03.78		

-
- (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-difluormethoxyphenylessigsäure (-)-alpha-Phenetylamin, 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.

-1- 211694

Verfahren zur Herstellung von

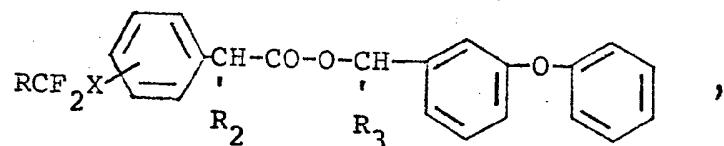
Phenylalkansäure-m-phenoxybenzylester

(Zusatz zu Patent DD-AP.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 RCF_2X^- 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,

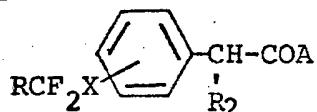
R ein Wasserstoffatom, ein Fluoratom, ein Chloratom, eine Difluormethylgruppe oder eine Trifluormethylgruppe

7.5.1980 (83395)

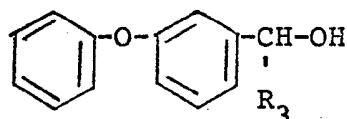
R₂ eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Iso-
propylgruppe, eine tert.-Butylgruppe oder eine
Isopropenylgruppe und

R₃ 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 R₂ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem m-Phenoxybenzyl-alkohol der allgemeinen Formel



in der R₃ die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, in Gegenwart eines tertiären organischen Amins als Säure-akzeptor 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-phenoxybenzyl-alkohol und der (+)-alpha-Isopropyl-4-di- oder -trifluormethoxyphenylacetylchlorid.

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-difluormethoxyphenylessigsäure

Eine warme Lösung (60 °C) von 4,96 g (-)-alpha-Phenethylamin in 20 ml wäßrigem Ethanol (60 % Ethanol) wird zu einer warmen Lösung (60 °C) von 20 g der racemischen Säure in 50 ml wäßrigem Ethanol (60 % Ethanol) gegeben, wobei mit einem Magnetrührer gerührt wird. Während des langsamem 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 wäßrigem 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 $\alpha_D^{\text{Zimmertemp.}} = +37,1^\circ$ (CHCl_3 , C = 1,439 g/100 ml). Zweimaliges Umkristallisieren dieses Salzes aus wäßrigem Ethanol (60 % Ethanol) führt zu weißen Nadeln vom F. = 185 bis 187 °C, und die daraus erhaltene Säure zeigt $\alpha_D^{\text{Zimmertemperatur}} = +40,4^\circ$ (CHCl_3 , 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 (CDCl_3) delta 6,8 bis 7,5 (m, 13H, ArH), 6,43 (t, J = 7₄Hz, 1H, OCHF₂), 6,30 und 6,23 (2S, 1H, CH-CN), 3,27 (d, J=10Hz, 1H, CH-CH(CH₃)₂).

5
- 4 - 211694

B e i s p i e l 3

Optische Spaltung von alpha-Isopropyl-4-trifluormethoxyphenylessigsäure

Eine Mischung aus 26,2 g der racemischen Säure und 12,1 g (-)-alpha-Phenetethylamin in 2 l wäßrigem 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 wäßrigem 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.

$\underline{\alpha}_D^{\text{Zimmertemp.}} = +35,5^\circ$ (CHCl_3 , C=6,0 g/100 ml).

B e i s p i e l 4

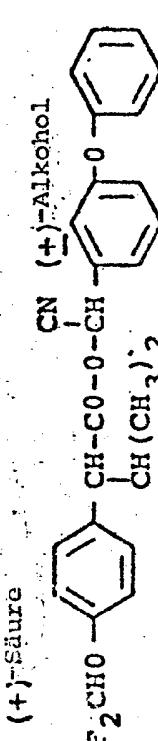
Herstellung von (+)-alpha-Cyan-m-phenoxybenzyl-(+)-alpha-isopropyl-4-trifluormethoxyphenylacetat

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

$\underline{\alpha}_D^{\text{Zimmertemp.}} = 6,1^\circ$ (CHCl_3 , 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			Blattläuse				
	300 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm	10 ppm	1 ppm	100 ppm	10 ppm
(+)-Säure								
	100	100	100	90	0	100	100	100
								

T a b e l l e II
Bewertung der Insektiziden Wirkung

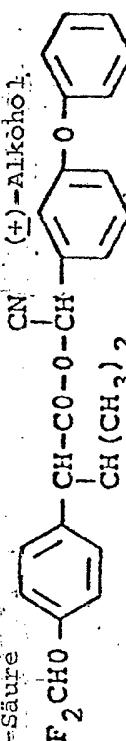
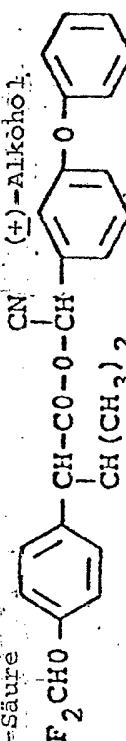
Verbindung	% Mortalität						
	Moskitolarven 1,2 ppm	Baumwollraupe 0,04 ppm	Baumwollraupe 0,04 ppm	Marienkäfer 1000 ppm	Marienkäfer 100 ppm	Marienkäfer 10 ppm	Marienkäfer 1 ppm
(+)-Säure 	100	100	100	100	100	100	100
(+)-Alkohol 							

Tabelle III
Insektizide Wirkung

Verbindung	% Mortalität							
	Phosphatresistente, Mälichen		Tabakraupe im 3. Entwicklungsstadium		Kohlraube 1.-3. Ent- wicklungsstadium			
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	10 ppm	1000 ppm	100 ppm	100 ppm	10 ppm
(+)-Säure <chem>F2C(=O)Oc1ccc(cc1)C(CN)(C)c2ccccc2</chem>	100	100	0	-	100	100	100	100

9
- 8 - 211694

ERFINDUNGSANSPRUCH

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

d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man racemischen alpha-Cyano-
m-phenoxybenzylalkohol mit optisch aktiven (+)-alpha-Iso-
propyl-4-di- oder -trifluormethoxyphenylacetylchlorid um-
setzt und (\pm)-alpha-Cyano-m-phenoxybenzyl-(+)-alpha-Iso-
propyl-4-di- oder -trifluormethoxyphenylacetat gewinnt.