

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256214

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 143/42

(22) Přihlášeno 03 10 86

(21) PV 7151-86.G

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 12 88

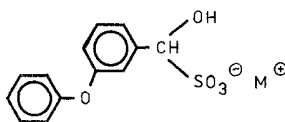
(75)

Autor vynálezu

ZÁVADA JIŘÍ RNDr. CSc., TICHÝ MILOŠ ing. CSc.,
PÁNKOVÁ MAGDALENA ing. CSc., KRÁL VLADIMÍR RNDr. CSc.,
STIBOR IVAN ing. CSc., MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, VOTAVA VLADIMÍR ing. CSc.,
PRAHA

(54) Sůl α -(2-hydroxyethoxy)-3-fenoxybenzyl-sulfonové kyseliny a způsob její
přípravy

Předmětem řešení jsou soli α -(2-hydroxyethoxy)-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce III, kde M^+ je kation alkalického kovu, které jsou mezi-
produktem při výrobě pyrethroidního insekticidního prostředku. Způsob jejich
přípravy spočívá v tom, že cyklický acetal 3-fenoxybenzaldehydu vzorce II reaguje
s pyrosiřičitanem alkalického kovu
v ethylenglykolu v přítomnosti alespoň
ekvimolárního množství vody, popřípadě
v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.



I

Vynález se týká solí alfa-(2-hydroxyethoxy)-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce III, kde M^+ je kation alkalického kovu a způsobu jejich přípravy.

Uvedené soli lze výhodně využít při výrobě pyrethroidních insekticidních prostředků jako syntetický ekvivalent solí alfa-hydroxy-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce I, kde M značí kationt alkalického kovu. Způsoby jejich použití jsou popsány kupříkladu v patentovém spise EP 0 025 926 a Brit. 1 567 531.

Způsob přípravy solí sulfonové kyseliny vzorce III, kde M^+ znamená kation alkalického kovu podle vynálezu spočívá v tom, že cyklický acetál vzorce II se nechá reagovat s pyrosiřičitanem alkalického kovu v ethylenglykolu v přítomnosti alespoň ekvimolárního množství vody, a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu. Struktura solí sulfonové kyseliny obecného vzorce III byla prokázána pomocí NMR spektroskopie a chemicky, jmenovitě pyrolytickým rozkladem na výchozí cyklický acetál vzorce II.

Způsob přípravy podle vynálezu probíhá v heterogenním prostředí. Na počátku reakce vedle sebe existuje jedna kapalná a jedna pevná fáze (krystalická anorganická sůl). V průběhu reakce pak postupně vzniká nová pevná fáze (sůl obecného vzorce III).

Způsoby přípravy solí obecného vzorce III, způsob jejich analýzy i způsob jejich využití při přípravě pyrethroidního insekticidního prostředku jsou blíže objasněny v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Sodná sůl sulfonové kyseliny obecného vzorce III ($M^+ = Na^+$)

K 25 ml bezvodého ethylenglykolu bylo přidáno 0,18 ml vody, 3,82 g pyrosiřičitanu sodného, 4,82 g cyklického acetálu II a 0,2 g tetraethylammonium bromidu. Reakční směs byla zahřívána na teplotu 60 °C po dobu 30 h, po ochlazení ponechána stát 12 h, a poté byly vyloučené krystaly odsáty a promyty methanolem a benzenem. Výtěžek 4,18 g soli III, t.t. 125 až 140 °C (rozkl.).

Pro $C_{15}H_{15}O_6SNa$ (346) vypočteno 52,02 % C, 4,34 % H, 9,25 % S;
nalezeno 51,86 % C, 4,12 % H, 9,67 % S.

NMR spektrum (DMSO- d_6): 6,85 -7,6 (m, 9H, arom), 5,70 (s, 1H, $\underline{CH}$), 4,41 (m, 1H, $\underline{OH}$), 3,95 (m, 2H, $\underline{OCH_2}$), 3,42 (m, 2H, $-\underline{CH_2OH}$).

Pyrolytický rozklad: 0,35 g sodné soli vzorce III bylo v límcové baňce pyrolyzováno ve vakuu olejové pumpy při teplotě 100 až 140 °C. Bylo získáno 0,23 g kapaliny, která dle plynové chromatografie představuje jednotnou látku, identickou podle retenčního času, elementární analýzy a NMR spektra s cyklickým acetálem vzorce II.

P ř í k l a d 2

Draselná sůl sulfonové kyseliny obecného vzorce III ($M^+ = K^+$)

K 20 ml suchého ethylenglykolu bylo přidáno 0,36 g vody, 4,46 g pyrosiřičitanu draselného a 4,4 g cyklického acetálu vzorce II. Směs byla za míchání zahřívána 24 h na 60 °C. Krystalický produkt byl po ochlazení odsát, promyt methanolem a benzenem a vysušen ve vakuu vodní pumpy. Výtěžek 5,36 g (82,8 %) draselné soli vzorce III, tající za rozkladu od 120 °C. Pyrolytickým rozkladem za podmínek příkladu 1 bylo z draselné soli získáno zpět 67 % cyklického acetálu vzorce II.

P ř í k l a d 3

Využití sodné soli sulfonové kyseliny obecného vzorce III ($M^+ + Na^+$) jako intermediátu při syntéze pyrethroidního insekticidního prostředku (alfa-kyano-3-fenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu).

0,18 g sodné soli obecného vzorce III bylo mícháno 15 min s 98 mg kyanidu draselného a 67 mg benzyltriethylammonium chloridu v dvoufázovém systému sestávajícím z 0,5 ml vody a 1 ml toluenu. K míchané směsi pak bylo přidáno 0,105 g chloridu kyseliny 3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylové a postup reakce byl sledován plynovou chromatografií, metodou vnitřního standardu (n-oktadekan). Reakce byla po 1 h ukončena a vzniklý ester byl izolován v 80 % výtěžku.

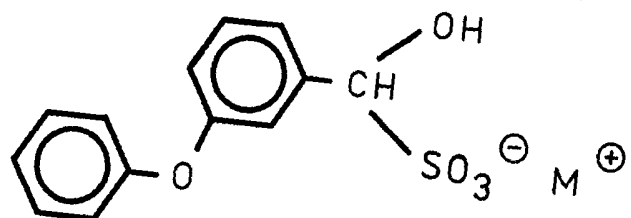
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Šl alfa-(2-hydroxyethoxy)-3-fenoxybenzylsulfonové kyseliny obecného vzorce III, kde M^+ je kation alkalického kovu.

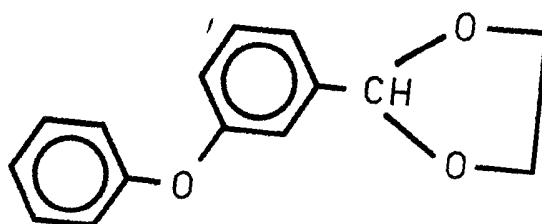
2. Způsob přípravy solí obecného vzorce III podle bodu 1 vyznačený tím, že cyklický acetál 3-fenoxybenzaldehydu vzorce II se nedá reagovat s pyrosiřičitanem alkalického kovu v ethylenglykolu v přítomnosti alespoň ekvimolárního množství vody a popřípadě v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu.

1 výkres

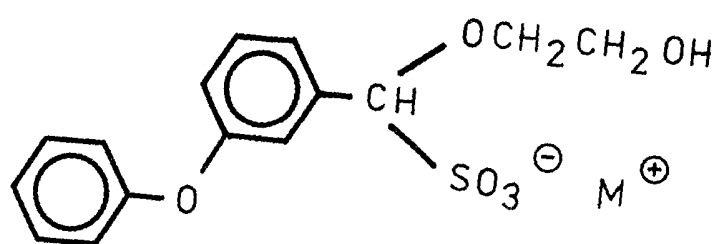
256214



I



II



III