



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.: C 07 C 47/575  
C 07 C 121/75

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ 641 435

⑳ Gesuchsnummer: 11423/79	㉓ Inhaber: Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Den Haag (NL)
㉒ Anmeldungsdatum: 21.12.1979	
㉓ Priorität(en): 03.01.1979 GB 7900169	㉔ Erfinder: Lubbertus Menninga, Amsterdam (NL) Paulus Alexander Maria Grotenhuis, Amsterdam (NL)
㉔ Patent erteilt: 29.02.1984	
㉕ Patentschrift veröffentlicht: 29.02.1984	㉖ Vertreter: Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd.

⑤⑦ 3-Phenoxybenzaldehyd dient als Zwischenprodukt für die Herstellung von Pyrethroidestern. Zur Verbesserung der Ausbeute stellt man es durch folgende Schritte her:

- (a) Behandlung eines Gemisches von 3-Phenoxybenzyl- und 3-Phenoxybenzalhalogeniden mit Hexamethylentetramin in Gegenwart eines Lösungsmittels und Hydrolysieren des entstehenden Produktes unter Bildung von 3-Phenoxybenzaldehyd;
- (b) Entfernung des Lösungsmittels von dem in Stufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch;
- (c) Behandlung des Rückstands der Stufe (d) mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Alkanen und/oder einem oder mehreren Cycloalkanen unter Bildung einer Kohlenwasserstoffphase, enthaltend 3-Phenoxybenzaldehyd und
- (d) Waschen der Kohlenwasserstoffphase mit einer wässrigen Lösung einer starken Säure.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd, umfassend die folgenden Stufen:

(a) Behandlung eines Gemisches von 3-Phenoxybenzyl- und 3-Phenoxybenzalhalogeniden mit Hexamethylentetramin in Gegenwart eines Lösungsmittels und Hydrolysieren des entstehenden Produktes unter Bildung von 3-Phenoxybenzaldehyd;

(b) Entfernung des Lösungsmittels von dem in Stufe (a) erhaltenen Reaktionsgemisch;

(c) Behandlung des Rückstands der Stufe (b) mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Alkanen und/oder einem oder mehreren Cycloalkanen unter Bildung einer Kohlenwasserstoffphase, enthaltend 3-Phenoxybenzaldehyd, und

(d) Waschen der Kohlenwasserstoffphase mit einer wässrigen Lösung einer starken Säure.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstofflösungsmittel in Stufe (c) ein Lösungsmittel verwendet, das im wesentlichen aus einem oder mehreren Cycloalkanen besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstofflösungsmittel Cyclohexan verwendet.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (c) das Kohlenwasserstoff-

lösungsmittel in einer Menge im Bereich von 300 bis 1500 ml pro Mol Gemisch aus Benzyl- und Benzalhalogeniden verwendet.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als starke Säure in Stufe (d) Salzsäure verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (d) eine wässrige Lösung verwendet, enthaltend mindestens 15 Gew.-% Chlorwasserstoff.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel in Stufe (a) ein Alkanol mit bis zu vier Kohlenstoffatomen im Molekül verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkanol Äthanol verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel in Stufe (a) ein Alkanol-Wassergemisch, enthaltend 40 bis 80 Vol.-% eines Alkanols mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, verwendet.

10. 3-Phenoxybenzaldehyd, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen 3-Phenoxybenzaldehyds zur Herstellung von Pyrethroidestern durch Kupplung des 3-Phenoxybenzaldehyds mit einem Pyrethroidsäurechlorid in Gegenwart von Cyanidionen.

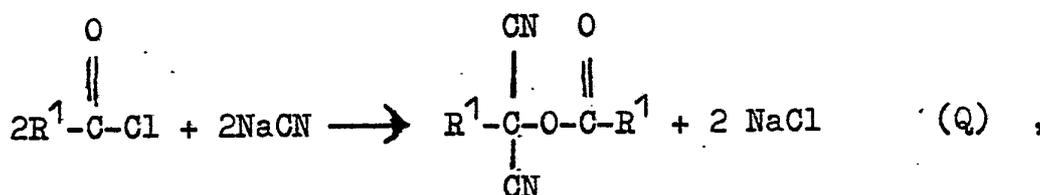
Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd, der bekanntlich ein wertvolles Zwischenprodukt zur Herstellung von Pyrethroidinsekticiden ist. Derartige Insekticide umfassen 3-Phenoxybenzyl und  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylester von substituierten Cyclopropan-carbonsäuren und Chlorphenylessigsäuren.

Ein Weg zur Herstellung von  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylestern von substituierten Cyclopropan-carbonsäuren umfasst die Umsetzung eines 3-Phenoxybenzaldehyds mit einem substituierten Acylhalogenid in Gegenwart von Wasser, einem wasserlöslichen Cyanid, einem im wesentlichen mit Wasser nicht-mischbaren aprotischen Lösungsmittel und einem Phasenübertragungskatalysator (DE-OS 2 708 590). Diese Umsetzung ist eine Modifikation der sog. «Francis Reaktion» und ergibt – vorausgesetzt, dass der als Ausgangssubstanz angewandte 3-Phenoxybenzaldehyd rein ist –  $\alpha$ -Cyano-benzylester in hoher Ausbeute, die aus dem Reaktionsgemisch mit hoher Reinheit isoliert werden können, z. B. als Rückstand beim Waschen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Verdampfen des aprotischen Lösungsmittels von der gewaschenen Flüssigkeit.

3-Phenoxybenzaldehyd kann erhalten werden, indem man ein Gemisch aus 3-Phenoxybenzylhalogenid und 3-

Phenoxybenzalhalogenid der modifizierten Sommelet-Reaktion unterwirft (DE-OS 2 704 512). Dieses Gemisch wird umgesetzt mit Hexamethylentetramin in Gegenwart von wässrigem Äthanol oder wässriger Essigsäure, und das entstehende Reaktionsgemisch wird mit wässriger Mineralsäure angesäuert und 3-Phenoxybenzaldehyd aus dem angesäuerten Gemisch nach üblichen Laborverfahren isoliert, z. B. durch Extraktion oder Dampfdestillation. Reiner 3-Phenoxybenzaldehyd kann erhalten werden durch Destillation des Rohmaterials, und dieser reine 3-Phenoxybenzaldehyd kann erfolgreich für die Francis Reaktion angewandt werden.

Ein Nachteil der oben erwähnten Isolierung von reinem 3-Phenoxybenzaldehyd ist der ausserordentlich niedrige Druck, z. B. 6,7 Pa bei 120 bis 130 °C, bei dem die Destillation des rohen 3-Phenoxybenzaldehyds durchgeführt werden muss. Um diesen extrem niedrigen Druck zu vermeiden, wurde versucht, die Francis-Reaktion mit dem oben erwähnten rohen (nicht destillierten) 3-Phenoxybenzaldehyd durchzuführen. Es zeigte sich jedoch, dass der 3-Phenoxybenzylester nur in einer geringen Ausbeute erhalten wurde und ein Teil des substituierten Acylhalogenids in eine Dicyano-Verbindung der allgemeinen Formel Q gemäss der folgenden Gleichung umgewandelt wurde:



wobei R<sup>1</sup> eine substituierte Cyclopropyl- oder Benzylgruppe bedeutet.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd zu entwickeln, der, ohne dass er destilliert werden muss, ausreichend rein ist, um direkt in einer Francis Reaktion angewandt zu werden, wobei  $\alpha$ -Cyanobenzylester in hoher Ausbeute erhalten werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd, das die folgenden Stufen umfasst:

(a) Behandlung eines Gemisches von 3-Phenoxybenzyl- und 3-Phenoxybenzalhalogeniden mit Hexamethylentetramin in Gegenwart eines Lösungsmittels und Hydrolyse des entstehenden Produktes unter Bildung von 3-Phenoxybenzaldehyd,

(b) Entfernung des Lösungsmittels von dem in Stufe (a) erhaltenen Gemisch,

(c) Behandlung des Rückstands der Stufe (b) mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, das im wesentlichen aus einem oder mehreren Alkanen und/oder einem oder mehreren Cycloalkanen besteht, unter Bildung einer Kohlenwasserstoffextraktphase, enthaltend 3-Phenoxybenzaldehyd, und

(d) Waschen der Kohlenwasserstoffphase mit einer wässrigen Lösung einer starken Säure.

Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt eine Lösung von 3-Phenoxybenzaldehyd in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, und eine derartige Lösung kann als solche in die Francis Reaktion eingesetzt werden.

Wenn in Stufe (c) kein Kohlenwasserstofflösungsmittel, das im wesentlichen aus ein oder mehreren Alkanen und/oder ein oder mehreren Cycloalkanen besteht, sondern ein Lösungsmittel aus aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet wird, führt das Verfahren zu weniger reinem 3-Phenoxybenzaldehyd, und wenn ein derart unreines Produkt zur Herstellung von  $\alpha$ -Cyanobenzylestern verwendet wird, werden unerwünschte Mengen an Dicyanoverbindungen der Formel Q gebildet.

Der Ausdruck «ein Kohlenwasserstofflösungsmittel, das im wesentlichen aus einem oder mehreren Alkanen und/oder ein oder mehreren Cycloalkanen besteht», bedeutet, dass das Kohlenwasserstofflösungsmittel einen Gehalt von mindestens 50 Gew.-% an (a) einem oder mehreren Alkanen, (b) einem oder mehreren Cycloalkanen oder (c) einem oder mehreren Alkanen und einem oder mehreren Cycloalkanen besitzt. Von den Alkanen und Cycloalkanen, die in Stufe (c) angewandt werden, sind die Cycloalkane bevorzugt, da sie den günstigsten Einfluss auf die Reinheit des entstehenden 3-Phenoxybenzaldehyds haben. Beispiele für geeignete Cycloalkane sind Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan. Die höchste Reinheit der aromatischen Aldehyde wird in Cyclohexan erhalten. Beispiele für Gemische von Cycloalkanen sind Gemische von Cyclohexan und Methylcyclohexan sowie Gemische von Cyclooctan und Methylcyclooctan. Beispiele für geeignete Alkane sind Hexan, Heptan, Octan und Nonan und deren Isomere. Beispiele für Gemische von Alkanen sind solche mit einem Siedebereich bei Atmosphärendruck zwischen 82 und 108 °C oder zwischen 107 und 138 °C.

Das in Stufe (c) angewandte Kohlenwasserstofflösungsmittel wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 300 bis 1500 ml pro Mol des Gemisches aus Benzyl- und Benzalhalogenid verwendet.

Die in Stufe (d) angewandte starke Säure besitzt eine Dissoziationskonstante in wässriger Lösung von mindestens  $1 \times 10^{-4}$  (bei 25 °C). Beispiele für geeignete starke Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure und Orthophosphorsäure. Sehr gute Ergebnisse wurden mit Salzsäure erhalten. Günstigerweise wird eine mindestens 4n-Lösung verwendet. Die

Stärke der Salzsäure beträgt daher günstigerweise mindestens 15 Gew.-%, z. B. zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Das Gemisch aus 3-Phenoxybenzyl- und 3-Phenoxybenzalhalogenid ist günstigerweise ein Gemisch der Chloride oder Bromide, wobei jedoch auch andere Halogenide angewandt werden können.

In Stufe (a) des erfindungsgemässen Verfahrens kann das angewandte Lösungsmittel ein wässriges oder nicht-wässriges sein. Wenn Wasser als Lösungsmittel angewandt wird, sind im allgemeinen Reaktionszeiten von 2,5 bis 3,5 h erforderlich; aber wenn ein nicht-saures Lösungsmittel, besonders ein nicht-saures Lösungsmittel, umfassend einen Alkohol, mit bis zu vier Kohlenstoffatomen im Molekül angewandt wird, wird die Reaktionszeit auf beispielsweise 0,5 bis 2,5 h verringert. Das Alkanol ist vorzugsweise Äthanol. Beispiele für andere geeignete Alkanole sind Methanol, Propanol, 2-Propanol, Butanol und 2-Methylpropanol. Das in Stufe (a) angewandte Lösungsmittel ist vorzugsweise ein wässriges Lösungsmittel, da hierbei eine zufriedenstellende Reaktion zwischen dem Halogenidgemisch und dem Hexamethylentetramin sichergestellt wird, sowie weil es erforderlich ist, Wasser in dem Reaktionsgemisch vorliegen zu haben, so dass die Hydrolysestufe ohne Unterbrechung ablaufen kann.

Die Umsetzung von Hexamethylentetramin mit 3-Phenoxybenzylhalogenid und die gleichzeitige Umwandlung dieses Reaktionsproduktes zusammen mit 3-Phenoxybenzalhalogenid läuft glatt und wirksam ab, wenn sie in Gegenwart eines nicht-sauren Lösungsmittels durchgeführt wird. Gute Ergebnisse werden erreicht unter Verwendung von Alkanol/Wasser, enthaltend 40 bis 80 und vorzugsweise 60 bis 70 Vol.-% eines Alkanols mit bis zu vier Kohlenstoffatomen im Molekül.

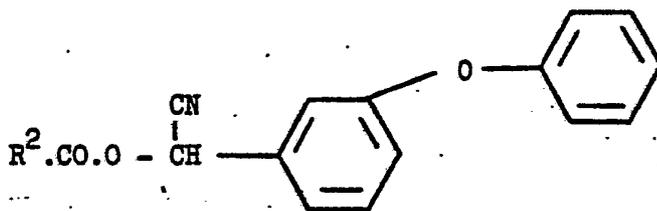
Die Reaktion in Stufe (a) des erfindungsgemässen Verfahrens ist exotherm, und es ist im allgemeinen keine Wärme erforderlich, um die Reaktion einzuleiten. Diese Reaktion wird günstigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 150 °C durchgeführt. Die Hydrolysestufe kann bei einer Temperatur im Bereich von beispielsweise 40 bis 200 °C, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 120 °C, durchgeführt werden. Kurze Reaktionszeiten zwischen z. B. 2 und 8 h reichen aus, wenn die Reaktion bei einer Temperatur zwischen z. B. 100 und 200 °C durchgeführt wird. Längere Reaktionszeiten zwischen z. B. 8 und 25 h sind erforderlich bei Temperaturen zwischen z. B. 40 und 100 °C. Die Reaktion kann unter dem autogenen Überdruck durchgeführt werden.

Anstelle von Hexamethylentetramin können Ammoniak und Formaldehyd in Stufe (a) des erfindungsgemässen Verfahrens angewandt werden, und es ist selbstverständlich, dass die Ergebnisse aufgrund des chemischen Gleichgewichts zwischen Hexamethylentetramin und Ammoniak und Formaldehyd ähnlich sind. So können Ammoniak und Formaldehyd als Vorstufe für Hexamethylentetramin angesehen werden.

Das Gemisch von Benzyl- und Benzalhalogeniden kann erhalten werden nach irgendeinem üblichen Verfahren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ein solches Gemisch leicht hergestellt werden kann durch Halogenierung des entsprechenden 3-Phenoxytoluols. Zum Beispiel kann es mit gasförmigem Halogen oder Schwefelchlorid bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines freie Radikale liefernden Initiators halogeniert werden. Die Temperatur der Halogenierungsreaktion hängt weitgehend von der Art des angewandten Halogens ab und der Notwendigkeit, eine Ringhalogenierung von 3-Phenoxytoluol zu vermeiden. Ein allgemeiner Temperaturbereich für die Halogenierungsreaktion liegt bei 50 bis 250 °C.

Was die Chlorierung des 3-Phenoxytoluols betrifft, werden bessere Ergebnisse erhalten, wenn man das 3-Phenoxy-

toluol in einem nichtpolaren Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 100 °C mit gasförmigem Chlor oder Schwefelchlorid zusammenbringt und der freie Radikale bildende Initiator vorzugsweise ein Peroxid oder Azoinitiator ist, wie Benzoylperoxid oder Azoisobutyronitril (AIBN). Im allgemeinen sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen, als Lösungsmittel für diese Umsetzung geeignet. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden erhalten mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. Benzol ist ebenfalls ein geeignetes Lösungsmittel. Um die Chlorierung der Seitenkette von Toluol zu begünstigen und die Ringchlorierung zu unterdrücken, hat es sich als wünschenswert erwiesen, die Chlorierung von 3-Phenoxytoluol zu verhindern, die bei hohen Konzentrationen auftritt, z. B. bei über 60 Gew.-% 3-Phenoxytoluol im Lösungsmittel. Konzentrationen von bis zu 50 Gew.-% haben sich im allgemeinen als bevorzugt erwiesen.



in der R<sup>2</sup> eine 1-(4-Chlorphenyl)-2-methylpropylgruppe, eine 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylgruppe, eine 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropylgruppe oder eine 2-(2,2-Dibromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropylgruppe bedeutet. Die Acylhalogenide, von denen diese Ester abgeleitet sind, können als einziges Stereoisomer oder als Gemisch aus einem oder mehreren dieser Stereoisomeren vorliegen. Die Erfindung betrifft daher auch die Anwendung des erfindungsgemäss hergestellten 3-Phenoxybenzaldehyds zur Herstellung von Pyrethroidestern durch Kupplung von 3-Phenoxybenzaldehyd mit einem Pyrethroidsäurechlorid, z. B. Verbindungen der Formel R<sup>2</sup>-CO-Halogenid in Gegenwart von Cyanidionen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Die Ausbeuten und Reinheiten, wie sie bei den Beispielen angegeben sind, wurden bestimmt mit Hilfe von Gasflüssigkeits-Chromatographie. Die Ausbeuten an 3-Phenoxybenzaldehyd wurden berechnet auf die Gesamtmenge an Ausgangsverbindungen 3-Phenoxybenzylchlorid und 3-Phenoxybenzalchlorid und die Ausbeuten an  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarboxylat (im folgenden als «Pyrethroidverbindung A» bezeichnet) und an Dicyanoverbindung der Formel Q, in der R<sup>1</sup> eine 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropylgruppe bedeutet (im folgenden «Verbindung B» bezeichnet), berechnet auf 3-Phenoxybenzaldehyd.

Die Gemische von 3-Phenoxybenzylchlorid und 3-Phenoxybenzalchlorid, wie sie in den Beispielen und den Vergleichsversuchen angewandt wurden, wurden nach dem folgenden beispielhaften Verfahren hergestellt.

39 g (1,1 Mol) gasförmiges Chlor wurden vier Stunden durch eine Lösung von 0,70 Mol 3-Phenoxytoluol und Azoisobutyronitril (5 Mol-%, bezogen auf 3-Phenoxytoluol) in 700 ml Tetrachlorkohlenstoff geleitet. Die Lösung wurde unter Rückfluss gehalten (78 °C). Am Ende dieser Zeit betrug die Umwandlung von 3-Phenoxytoluol 99%. Beim Abdampfen des Lösungsmittels von dem Reaktionsgemisch verblieb ein Rückstand, enthaltend 3-Phenoxybenzylchlorid und 3-Phenoxybenzalchlorid in einer Gesamtmenge von 97%, berechnet auf das eingesetzte 3-Phenoxytoluol.

Ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemässen Verfahrens ist seine Flexibilität, indem es damit möglich ist, ein Gemisch in irgendeinem Verhältnis von 3-Phenoxybenzylhalogenid und 3-Phenoxybenzalhalogenid (d. h. ein Gemisch der Mono- und Dihalogenide) zu dem gewünschten Aldehyd umzuwandeln.

Wenn der erfindungsgemäss erhaltene nicht-distillierte 3-Phenoxybenzaldehyd zur Herstellung von  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylester auf die oben angegebene Weise angewandt wird, wird der Ester in hoher Ausbeute und im wesentlichen frei von Dicyanoverbindungen der allgemeinen Formel Q erhalten.

Die wirtschaftlich wichtigen Ester bezüglich der Bedeutung als Pyrethroide sind solche der Formel:

#### Beispiel 1

Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von

Cyclohexan als Kohlenwasserstofflösungsmittel

In einen Glasautoklav, der mit Rührer versehen war, wurden 140 g (1 Mol) Hexamethylentetramin, 1300 ml eines 60 : 40 (Gew.-%)-Gemisches aus Äthanol und Wasser und ein Gemisch aus 131 g (0,60 Mol) 3-Phenoxybenzylchlorid und 109 g (0,43 Mol) 3-Phenoxybenzalchlorid gegeben und innerhalb 1 h auf 105 °C erwärmt (Druck 3 bar). Nach 5 h langem Rühren bei dieser Temperatur wurde das Äthanol bei Atmosphärendruck abdestilliert, in Form eines Gemisches aus 80 Vol.-% Äthanol und 20 Vol.-% Wasser (Bodentemperatur 78 bis 104 °C), wobei ein Rückstand verblieb, der in zwei gleiche Teile aufgeteilt wurde, die als «Teil 1a» und «Teil 1b» bezeichnet wurden. Teil 1a wurde mit 211 ml (oder 410 ml pro Mol Ausgangs-3-phenoxybenzyl- und -3-phenoxybenzalchlorid) behandelt und die erhaltene Cyclohexanphase zweimal mit konzentrierter wässriger Salzsäure (36 Gew.-% HCl) zunächst mit 140 ml und dann mit 80 ml, dann mit 45 ml Wasser und mit 45 ml einer 5%igen wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat und nochmals mit 45 ml Wasser gewaschen. Dann wurde das Cyclohexan bei Unterdruck abdestilliert. Man erhielt einen Rückstand, enthaltend 3-Phenoxybenzaldehyd (Ausbeute 89%, Reinheit 92%).

#### Beispiel 2

Herstellung von Pyrethroidverbindung A

In ein zylindrisches 500-ml-Reaktionsgefäss, das mit Turbinenrührer (960 U/min, Kraftaufnahme 0,7 kW/m<sup>3</sup>) versehen war und auf einer Temperatur von 10 °C gehalten wurde, wurden 0,35 Mol 3-Phenoxybenzaldehyd nach Beispiel 1, 0,37 Mol 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonylchlorid und 300 ml Xylol gegeben. 103 g einer Lösung von 0,42 Mol Natriumcyanid und 35 × 10<sup>-6</sup> Mol Tetra-n-butylammoniumbromid in Wasser wurde nach und nach innerhalb von 3 h in das Reaktionsgefäss gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 20 h gerührt und anschliessend mit 140 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Natriumcar-

bonat, 140 g einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 Gew.-% Natriumcarbonat und 5 Gew.-% Natriumchlorid, und mit 140 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Natriumchlorid gewaschen. Das Xylol wurde von der gewaschenen organischen Flüssigkeit bei einer Endtemperatur von 90 °C und einem Druck von 13 kPa abgedampft, wobei ein Rückstand verblieb, enthaltend die Verbindung A (Ausbeute 94%, Reinheit 90%, unerwünschte Dicyanoverbindung B konnte nicht nachgewiesen werden).

#### Vergleichsversuch 1

##### Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von Toluol

Der Teil 1b nach Beispiel 1 wurde mit 211 ml Toluol extrahiert und der 3-Phenoxybenzaldehyd aus dem Toluolauszug, wie in Beispiel 1 für die Cyclohexanphase, die aus Teil 1a erhalten worden war, beschrieben, isoliert. Der 3-Phenoxybenzaldehyd wurde in einer Ausbeute von 89% mit einer Reinheit von 89% erhalten.

#### Vergleichsversuch 2

##### Herstellung von Verbindung A

Der in dem Vergleichsversuch 1 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in die Verbindung A umgewandelt. Am Ende des dreistündigen Rührens, nachdem die gesamte Natriumcyanidlösung zugegeben worden war, waren noch 35% des 3-Phenoxybenzaldehyds und 2% des 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropancarbonylchlorids vorhanden, was anzeigte, dass die Umwandlung von 3-Phenoxybenzaldehyd in Verbindung A (zu diesem Zeitpunkt 37%) kaum erhöht werden konnte. Ferner waren 10% dieses Carbonylchlorids in die Dicyanoverbindung B umgewandelt.

#### Beispiel 3

##### Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von Cyclohexan

In einem Glasautoklav, der mit Rührer versehen war, wurden 140 g (1 Mol) Hexamethylentetramin, 917 ml eines 60 : 40 (Gew.-%)-Gemisches aus Äthanol und Wasser und ein Gemisch aus 87,4 g (0,40 Mol) 3-Phenoxybenzylchlorid und 73,4 g (0,29 Mol) 3-Phenoxybenzalchlorid innerhalb 1 h auf 105 °C erwärmt (Druck 3 bar). Nach 5 h langem Rühren bei dieser Temperatur wurde das Äthanol als 80 : 20-Gemisch (Vol.-%) Äthanol und Wasser abdestilliert (Bodentemperatur 78 bis 104 °C), wobei ein Rückstand verblieb, der in gleiche Anteile aufgeteilt wurde, die als «Teil 3a» und «Teil 3b» bezeichnet wurden. Der Teil 3a wurde mit 140 ml (oder 410 ml pro Mol Ausgangs-3-phenoxybenzylchlorid und -3-phenoxybenzalchlorid) Cyclohexan extrahiert, die erhaltene Cyclohexanphase zweimal mit konzentrierter Salzsäure (36 Gew.-% HCl) zunächst mit 40 ml und dann mit 25 ml, anschließend mit 15 ml Wasser, 15 ml einer 5%igen wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat und nochmals mit 15 ml Wasser gewaschen. Dann wurde das Cyclohexan bei Unterdruck abgedampft, wobei man einen Rückstand erhielt, enthaltend 3-Phenoxybenzaldehyd (Ausbeute 89%, Reinheit 92%).

#### Beispiel 4

##### Herstellung von Pyrethroidverbindung A

Der in Beispiel 3 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in die Verbindung A umgewandelt. Die Ausbeute an Verbindung A betrug 94%, die Reinheit 90% und der Gehalt an Dicyanoverbindung B 0,4%.

#### Vergleichsversuch 3

##### Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von Toluol

Teil 3b des Beispiels 3 wurde mit 140 ml Toluol extrahiert und der 3-Phenoxybenzaldehyd aus dem Toluolauszug, wie in Beispiel 3 für die Cyclohexanphase, die von Teil 3a erhalten worden war, beschrieben, isoliert. Der 3-Phenoxybenzaldehyd wurde in einer Ausbeute von 89% mit einer Reinheit von 89% erhalten.

#### Vergleichsversuch 4

##### Herstellung von Pyrethroidverbindung A

Der nach dem Vergleichsversuch 3 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in die Verbindung A umgewandelt. Am Ende des dreistündigen Rührens, nachdem die gesamte Natriumcyanidlösung zugegeben worden war, wurden die gleichen Ergebnisse erhalten wie im Vergleichsversuch 2.

#### Beispiel 5

##### Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von Cyclohexan

Der Versuch des Beispiels 3 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle von 140 ml 250 ml Cyclohexan für die Extraktion des Teils 3a angewandt wurden entsprechend 724 ml Cyclohexan pro Mol Ausgangs-3-phenoxybenzylchlorid und -3-phenoxybenzalchlorid.

Der 3-Phenoxybenzaldehyd wurde in einer Ausbeute von 89% mit einer Reinheit von 92% erhalten.

#### Beispiel 6

##### Herstellung der Pyrethroidverbindung A

Der nach Beispiel 5 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in die Verbindung A umgewandelt. Die Ausbeute an Verbindung A betrug 94%, die Reinheit war 90% und der Gehalt an Dicyanoverbindung B betrug 0,4%.

#### Beispiel 7

##### Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von n-Heptan

In einem Glasautoklav, der mit Rührer versehen war, wurden 140 g (1 Mol) Hexamethylentetramin, 917 ml eines 60 : 40 (Gew.-%)-Gemisches von Äthanol und Wasser und ein Gemisch aus 109 g (0,50 Mol) 3-Phenoxybenzylchlorid und 109 g (0,43 Mol) 3-Phenoxybenzalchlorid gegeben und in 1 h auf 105 °C erwärmt (Druck 3 bar). Nach 5 h langem Rühren bei dieser Temperatur wurde das Äthanol bei Atmosphärendruck als 80 : 20 (Vol.-%)-Gemisch von Äthanol und Wasser abdestilliert (Bodentemperatur 78 bis 104 °C), wobei ein Rückstand verblieb, der in zwei gleiche Teile aufgeteilt wurde, die als «Teil 7a» und «Teil 7b» bezeichnet wurden. Der Teil 7a wurde mit 215 ml (oder 430 ml pro Mol Ausgangs-3-phenoxybenzylchlorid und -3-phenoxybenzalchlorid) n-Heptan extrahiert, die erhaltene Heptanphase zweimal mit konzentrierter Salzsäure (36 Gew.-% HCl) zunächst mit 50 ml und dann mit 34 ml gewaschen, anschließend mit 25 ml Wasser, mit 25 ml einer 5%igen wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat und erneut mit 25 ml Wasser. Dann wurde das n-Heptan bei Unterdruck abdestilliert. Man erhielt einen Rückstand, enthaltend 3-Phenoxybenzaldehyd (Ausbeute 89%, Reinheit 91%).

#### Beispiel 8

##### Herstellung von Pyrethroidverbindung A

Der nach Beispiel 7 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in Verbindung A umgewandelt. Die Ausbeute an Verbindung A be-

trug 94%, die Reinheit 90% und der Gehalt an Dicyanoverbindung B 0,4%.

#### Vergleichsversuch 5

Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung von Toluol

Der Teil 7b des Beispiel 7 wurde mit 215 ml Toluol extrahiert und der 3-Phenoxybenzaldehyd aus der Toluolphase wie in Beispiel 5 für die Heptanphase, die von Teil 5a erhalten worden war, beschrieben, isoliert. Der 3-Phenoxybenzaldehyd wurde in einer Ausbeute von 89% mit einer Reinheit von 89% erhalten.

#### Vergleichsversuch 6

Herstellung von Pyrethroidverbindung A

Der in dem Vergleichsversuch 5 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in Verbindung A umgewandelt. Am Ende des dreistündigen

6

Rührens, nachdem die gesamte Natriumcyanidlösung zugegeben worden war, erhielt man die gleichen Ergebnisse wie im Vergleichsversuch 2.

#### Beispiel 9

<sup>5</sup> Herstellung von 3-Phenoxybenzaldehyd unter Verwendung eines Gemisches von Alkanen

Der Versuch des Beispiels 7 wurde wiederholt mit einem Alkangemisch mit einem Siedebereich von 107 bis 138 °C.

<sup>10</sup> Der 3-Phenoxybenzaldehyd wurde in einer Ausbeute von 89% mit einer Reinheit von 91% erhalten.

#### Beispiel 10

Herstellung von Pyrethroidverbindung A

<sup>15</sup> Der nach Beispiel 9 erhaltene 3-Phenoxybenzaldehyd wurde auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise in Verbindung A umgewandelt. Die Ausbeute an Verbindung A betrug 94%. Die Reinheit betrug 90% und der Gehalt an Dicyanoverbindung B 0,4%.