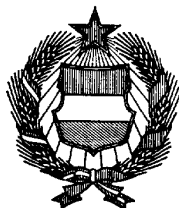


(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

182584

A bejelentés napja: (22) 79. 10. 26. (21) IA-860

A bejelentés elsőbbsége: (33) JP: (32) 78. 11. 01:
(31) (135060/78)

A közzététel napja: (41) (42) 1983. 05. 30.

Megjelent: (45) 1986. február 20.

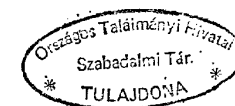
Nemzetközi
osztályozás:

(51)

(51) NSzO₃

C 07 C 69/52

C 07 C 69/02



Feltaláló(k):

(72) KOIKE Wataro, vegyész-kutató, Ihara,
SASUGA Tadashi, vegyész-kutató, Ihara,
YAZAWA Chihiro, vegyész-kutató, Yokohama, JP

Szabadalmaz:

(73) Ihara Chemical Industry Co.,
Ttd., Tokio, JP

(54) Eljárás fenoxi-karbonsav származékok előállítására

1

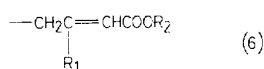
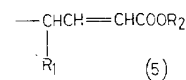
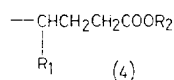
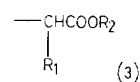
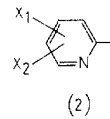
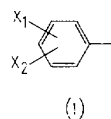
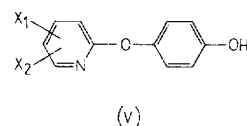
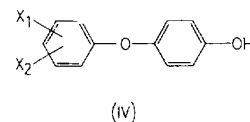
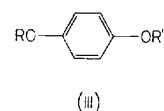
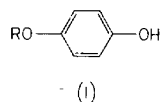
(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás (III) általános képletű fenoxi-karbonsav származékok előállítására. R jelentése (1) vagy (2) általános képletű csoport, amely képletekben X₁ jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1—4 szénatomos alkilcsoport, trifluor-metilcsoport, nitrocsopót vagy ciánocsoport és X₂ jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1—4 szénatomos alkilcsoport, nitrocsopót vagy ciánocsoport, R' jelentése (3), (4), (5) vagy (6) általános képletű csoport és e képletekben R₁ jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport és R₂ jelentése hidrogénatom vagy 1—9 szénatomos alkilcsoport.

(I) általános képletű fenol vegyületet — R jelentése a már megadott — bázis jelenlétében (II) általános képletű halogénvegyülettel — X jelentése halogénatom — reagáltatják, a találmány szerinti apoláris oldószerben, a fenol vegyületre vonatkoztatott legalább 0,005 molarányú kvaterner ammónium- vagy foszfóniumsó jelenlétében.

A találmány szerint előállított vegyületek előnyösen alkalmazhatók mezőgazdasági készítményekben.

2



A találmány tárgya eljárás fenoxi-karbonsav származékok előállítására, mely vegyületek előnyösen alkalmazhatók a mezőgazdasági készítményekben.

Fenoxi-karbonsav származékok előállítására ismert olyan eljárás, melynek során (I) általános képletű fenolvegyületet — e képletben R jelentés (1) vagy (2) általános képletű csoport és az (1) és (2) képletekben X_1 jelentése hidrogénatom, halogénatom, kyszénláncú alkilcsoport, trifluor-metilcsoport, nitro-csoport vagy cianocsoport és X_2 jelentése hidrogénatom, halogénatom, kyszénláncú alkilcsoport, nitro-csoport vagy cianocsoport — reagáltatnak (II) általános képletű halogén vegyülettel — e képletben R' jelentése (3), (4), (5) vagy (6) általános képletű csoport és e csoportokban R_1 és R_2 azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom vagy kyszénláncú alkilcsoport, X jelentése pedig halogénatom — oldószerben, mely oldószer lehet valamely keton, pl. acetone vagy butanon, valamely éter, pl. tetrahidrofuran, dietil-éter, metil-butil-éter, etilén-glikol-dimetil-éter, továbbá dimetil-formamid, dimetil-acetamid, dimetil-szulfoxid, benzol, toluol vagy hexán és hidrogén-halogénid elvonószert jelenlétében, mely elvonószert lehet alkálifém vegyület, pl. nátrium vagy kálium vegyület, vagy alkáliföldfém vegyület, pl. kalcium vagy magnézium vegyület. Ezt az ismert eljárást részletesebben ismertetik az elővizsgálat nélkül közzétett 22432/1973, 125228/1976, 32730/1976 és 87173/1977 sz. japán szabadalmi bejelentések.

Ez az ismert eljárás azonban magában foglalja mellékreakcióként a hidrogén-halogénid elvonást a halogén vegyületből. Emiatt a halogén vegyület kiindulási anyagból nagy mennyiség szükséges, nagymennyiségű a nem kívánt melléktermék is és ennek folytán a célvegyület csak kis kitermeléssel nyerhető.

Tanulmányokat folytattunk olyan eljárás kialakítása céljából, mely nagytisztaságú fenoxi-karbonsav származékokat ad igen jó kitermeléssel.

A találmány tárgya egy új eljárás fenoxi-karbonsav származékok előállítására, mellyel meggátoljuk a nem kívánt mellékreakciókat és így biztosítjuk a kívánt fenoxi-karbonsav származék nagytisztaságú előállítását magas kitermeléssel.

A találmány szerint valamely (III) általános képletű fenoxi-karbonsav származékot — e képletben R és R' jelentése az (I) és (II) képletekhez adott jelentéssel megegyező — úgy állítunk elő, hogy valamely (I) általános képletű fenol vegyületet valamely (II) általános képletű halogén vegyülettel — e képletekben R, R és X jelentése a már megadott — kvaterner ammóniumsó vagy kvaterner foszfóniumsó és valamely bázis jelenlétében reagáltatunk, mely bázis lehet alkálifém vegyület vagy alkáliföldfém vegyület.

A szimbólumok adott értelmezéséből következik, hogy az (I) általános képletű fenol vegyület lehet (IV) vagy (V) általános képletű. Ezekben a képletekben X_1 és X_2 azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom; halogénatom, pl. klór-, bróm-, fluor- vagy jódatom; kyszénláncú alkilcsoport, pl. metil-,

etil-, i-propil vagy t-butilcsoport; trifluor-metilcsoport; nitrocsoporthoz vagy cianocsoport.

A kiindulási anyagként alkalmazható (I) általános képletű fenol vegyületek közé tartozik a 4-fenoxi-fenol, 4-(2-klór-fenoxi)-fenol, 4-(4-klór-(fenoxi)-fenol, 4-(4-bróm-fenoxi)-fenol, 4-(3-metil-fenoxi)-fenol, 4-(4-metil-fenoxi)-fenol, 4-(3-trifluormetil-fenoxi)-fenol, 4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenol, 4-(2,5-diklór-fenoxi)-fenol, 4-(3,4-diklór-fenoxi)-fenol, 4-(3,5-diklór-fenoxi)-fenol, 4-(4-klór-3-metil-fenoxi)-fenol, 4-(4-klór-2-metil-fenoxi)-fenol, 4-(2-bróm-4-trifluormetil-fenoxi)-fenol, 4-(2-klór-4-trifluormetil-fenoxi)-fenol, 4-(4-klór-2-nitro-fenoxi)-fenol, 4-(4-klór-2-ciano-fenoxi)-fenol, 4-(5-metil-2-izopropil-fenoxi)-fenol, 4-(4-trifluormetil-2-nitro-fenoxi)-fenol, 4-(2-ciáno-4-trifluormetil-fenoxi)-fenol, 4-(4-ciáno-2-nitro-fenoxi)-fenol, 4-(5-klór-piridil-2-oxi)-fenol, 4-(5-bróm-piridil-2-oxi)-fenol, 4-(5-jód-piridil-2-oxi)-fenol, 4-(3,5-diklór-piridil-2-oxi)-fenol, 4-(3,5-dibrom-piridil-2-oxi)-fenol és a 4-(3,5-dijód-piridil-2-oxi)-fenol.

A kiindulási anyagként alkalmazható halogén vegyületek a (II) általános képlet szerinti, mely képletben R' jelentése (3), (4), (5) vagy (6) általános képletű csoport és e képletekben R_1 és R_2 azonos vagy különböző és jelentésük hidrogénatom, kyszénláncú alkilcsoport, például metil-, etil-, n-propil-, i-propil-, n-butil- vagy i-butilcsoport és X jelentése halogénatom, például klór-, bróm- vagy jódatom.

Az alkalmazható (II) általános képletű halogén vegyületekhez tartozik a 2-bróm-propionsav, 2-klór-propionsav, metil-2-bróm-propánoát, etil-2-bróm-propánoát, etil-2-klór-propánoát, propil-2-bróm-propánoát, propil-2-klór-propánoát, butil-2-bróm-propánoát, butil-2-klór-propánoát, 2-bróm-vajsav, 2-klór-vajsav, metil-2-bróm-butánoát, metil-2-klór-butánoát, etil-2-bróm-butánoát, etil-2-klór-butánoát, propil-2-bróm-butánoát, propil-2-klór-butánoát, butil-2-bróm-butánoát, butil-2-klór-butánoát, 2-bróm-valériánsav, 2-klór-valériánsav, metil-2-bróm-pentánoát, metil-2-klór-pentánoát, etil-2-bróm-pentánoát, etil-2-klór-pentánoát, propil-2-bróm-pentánoát, propil-2-klór-pentánoát, butil-2-bróm-pentánoát, butil-2-klór-pentánoát, 4-bróm-valériánsav, 4-klór-valériánsav, metil-4-bróm-pentánoát, etil-4-bróm-pentánoát, etil-4-klór-pentánoát, propil-4-bróm-pentánoát, propil-4-klór-pentánoát, butil-4-bróm-pentánoát, butil-4-klór-pentánoát, 4-bróm-kapronsav, 4-klór-kapronsav, metil-4-brómhexánoát, metil-4-klórhexánoát, etil-4-brómhexánoát, etil-4-klórhexánoát, propil-4-brómhexánoát, propil-4-klórhexánoát, butil-4-brómhexánoát, butil-4-klórhexánoát, 4-bróm-önantsav, 4-klór-önantsav, metil-4-brómheptánoát, etil-4-brómheptánoát, etil-4-klórheptánoát, propil-4-brómheptánoát, propil-4-klórheptánoát, butil-4-brómheptánoát, butil-4-klórheptánoát, 4-bróm-2-penténsav, 4-klór-2-penténsav, metil-4-bróm-2-penténoát, metil-4-klór-2-penténoát, etil-4-bróm-2-penténoát, etil-4-klór-2-penténoát, propil-4-bróm-2-penténoát, propil-4-klór-2-penténoát, butil-4-bróm-2-penténoát, butil-4-klór-2-penténoát,

4-bróm-2-hexénsav, 4-klór-2-hexénsav, metil-4-bróm-2-hexénoát, metil-4-klór-2-hexénoát, etil-4-bróm-2-hexénoát, etil-4-klór-2-hexénoát, propil-4-bróm-2-hexénoát, propil-4-klór-2-hexénoát, butil-4-bróm-2-hexénoát, butil-4-klór-2-hexénoát, 4-bróm-2-hepténsav, 4-klór-2-hepténsav, metil-4-bróm-2-hepténoát, metil-4-klór-2-hepténoát, etil-4-bróm-2-hepténoát, etil-4-klór-2-hepténoát, propil-4-bróm-2-hepténoát, propil-4-klór-2-hepténoát, butil-4-bróm-2-hepténoát, butil-4-klór-2-hepténoát, 4-klór-3-metil-2-krotonsav, 4-bróm-3-etil-2-krotonsav, metil-4-klór-3-metil-2-buténoát és a propil-4-bróm-3-metil-2-buténoát.

Az alkalmazható kvaterner ammóniumsók vagy kvaterner foszfóniumsók lehetnek benzil-trialkil-ammóniumsók, benzil-trialkil-foszfóniumsók, tetraalkil-ammóniumsók, tetraalkil-foszfóniumsók, trifetil-alkil-foszfóniumsók és trifetil-benzil-foszfóniumsók, így például benzil-trietil-ammónium-bromid, benzil-tributil-ammónium-klorid, benzil-tripentil-ammónium-klorid, benzil-trioktil-ammónium-klór, trioktil-metil-ammónium-klorid, izobutil-tributil-ammónium-bromid, hexadecil-tributil-foszfónium-bromid, tetrapropil-ammónium-bromid, tetrabutil-ammónium-klorid, tetrapentil-ammónium-bromid, tetrapentil-ammónium-klorid, tetrahexil-ammónium-bromid és tetrabutil-foszfónium-klorid.

Előnyösen kvaterner ammóniumsóként valamely benzil-trialkil-ammóniumsót vagy tetraalkil-ammóniumsót (melyekben az alkilcsoport 1—16 szénatomszámú), kvaterner foszfóniumsóként pedig trifetil-benzil-foszfóniumsót vagy valamely benzil-trialkil-foszfóniumsót, tetraalkil-foszfóniumsót vagy trifetil-alkilfoszfóniumsót (melyekben az alkilcsoport 1—16 szénatomszámú) alkalmazunk.

A találmány szerint a reakcióelegyben lúgos kémhatású alkáliföldfém vegyületet alkalmazunk, mely lehet pl. kálium-hidroxid, kálium-karbonát, nátrium-hidroxid, nátrium-karbonát, kalcium-hidroxid vagy magnézium-oxid. Legkedvezőbb a nátrium-karbonát (bikarbonát) vagy kálium-karbonát (bikarbonát) alkalmazása.

A reakcióelegyhez előnyösen oldószert használunk, amely a reakció sima lefolyását biztosítja és közömbös az alkálifém vegyülettel, illetve az alkáliföldfém vegyülettel szemben, célszerűen apoláris oldószert, pl. aromás vagy alifás szénhidrogént vagy aromás, illetve alifás halogénezett szénhidrogént.

A találmány szerint az (I) általános képletű fenol vegyületet a (II) általános képletű halogén vegyülettel — a kvaterner ammóniumsó vagy kvaterner foszfóniumsó és a lúgos kémhatású alkálifém vegyület vagy alkáliföldfém vegyület jelenlétében, oldószerben — úgy reagáltatjuk, hogy közben az elegyet melegítjük és keverjük.

A reakció lezajlását követően fázis elválasztással az olajos fázist a reakcióelegyből elkülönítjük, majd sávosítjuk és vízzel mossuk, desztilláljuk vagy átkristályosítjuk, így nyerjük jó kitermeléssel a nagytisztaságú (III) általános képletű fenoxi-karbonsav származék célvegyületet.

A (II) általános képletű halogénvegyületet az (I) általános képletű fenolvegyületre számítva 1,0—1,5, előnyösen 1,05—1,1 molarányban alkalmazzuk.

A kvaterner ammóniumsót vagy kvaterner foszfóniumsót az (I) általános képletű fenolvegyületre számítva 0,005—0,05, előnyösen 0,008—0,015 molarányban alkalmazzuk.

A lúgos kémhatású alkálifém vegyületet vagy alkáliföldfém vegyületet — az (I) általános képletű fenol vegyületre vonatkoztatva — 0,5—1,5 molarányban alkalmazzuk, alkalmas koncentrációjú vizes oldat alakjában.

A reakció hőmérséklet tartománya 50—90 °C, előnyösen 60—80 °C. A reakcióidő függ a reakció hőmérséklettől, szokásosan 4—8 óra közötti.

Az (I) általános képletű fenol vegyület és a (II) általános képletű halogén vegyület közötti reakció a találmány szerinti eljárásban úgy megy végbe, hogy meggátoltuk a halogén vegyületnél a hidrogén-halogénid elvonó mellékreakciót annak révén, hogy a kvaterner ammóniumsók, illetve kvaterner foszfóniumsók — pl. benzil-trialkil-ammóniumsó, benzil-trialkil-foszfóniumsó, tetraalkil-ammóniumsó, tetraalkil-foszfóniumsó, benzil-trifenil-foszfóniumsó, alkil-trifenil-foszfóniumsó — közül legalább egyet alkalmazunk. Ennek köszönhető a kapott (III) általános képletű fenoxi-karbonsav származék nagy tisztasága és a magas kitermelés.

A találmány szerinti eljárás kimagasló előnyei tehát abban állnak, hogyan könnyen állíthatjuk elő a kívánt fenoxi-karbonsav származékot, nagy tisztasággal és magas kitermeléssel, jelentősen csökkentve a nem kívánt mellékreakciók fellépését.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban példák kapesán mutatjuk be anélkül, hogy találmányunkat azokra korlátoznánk.

1. példa

100 ml klór-benzolt és 100 ml vizet reaktorba töltünk, majd 95,3 g (0,375 mól) 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenolt, 85,4 g (0,412 mól) etil-4-bróm-2-penténoátot, 39,0 g (0,281 mól) kálium-karbonátot és 1,1 g (0,00375 mól) tributil-etil-ammónium-bromidot adunk hozzá. A keveréket visszafolyató hűtő alkalmazása és keverés mellett 6 órán át forraljuk, majd a reakció befejezése után a vizes fázist eltávolítjuk, a szerves fázist pedig 5%-os sósavval és vízzel mossuk. A klór-benzolt, az etil-4-bróm-2-penténoátot és az alacsony forráspontú melléktermékeket 100 °C hőmérsékleten és csökkentett, 0,02—0,05 Hgmm-es nyomáson kidesztilláljuk. Így 137,0 g etil-4-[4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténoátot nyerünk. Kitermelés: 96,0%.

2. példa

100 ml klór-benzolt és 100 ml vizet reaktorba töltünk, majd 95,3 g (0,375 mól) 4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenolt, 73,7 g (0,412 mól) 4-bróm-2-penténoátot, 78,0 g (0,56 mól) kálium-karbonátot és 1,1 g (0,00375 mól) tributil-etil-ammónium-bromidot adunk hozzá. Az elegyet visszacsepegtető hűtő alkalmazása és keverés mellett 6 órán át forraljuk. Ezt követően a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtjük, és tömény sósavat keverés mellett hozzáadva savanyítjuk. A vizes fázist elkülönítjük és a szerves fázist vízzel mossuk. A klór-benzolt 100 °C hőmérsékleten, csökkentett, 0,02—0,05 Hgmm-es nyomáson kidesztilláljuk, így 4-[4(4-trifluormetil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténsavat nyerünk. A kitermelés: 91,2%.

1. ellenőrző példa

Az 1. példa szerinti eljárást hajtjuk végre azzal az eltéréssel, hogy nem adunk az elegyhez tributil-etil-ammónium-bromidot. A keveréket visszacsepegtető hűtő alkalmazása és keverés mellett 6 órán át forraljuk, majd szobahőmérsékletre hűtjük, és 15,0 (0,375 mól) nátrium-hidroxidot adunk hozzá. További 30 percen keresztül keverjük, majd a példánál már részletezett további kezeléssel 44,5 g etil-4-[4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténoátot nyerünk. A kitermelés: 31,2%.

2. ellenőrző példa

100 ml etanolt reaktorba töltünk, és 95,3 g (0,375 mól) 4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenolt, 85,4 g (0,412 mól) etil-4-bróm-2-penténoátot, valamint 39,0 g (0,281 mól) kálium-karbonátot adunk hozzá. A reakcióelegyet visszacsepegtető hűtő alkalmazása és keverés mellett 6 órán át forraljuk. A reakció befejezése után az etanolt kidesztilláljuk, és 100 ml klór-benzolt, valamint 100 ml vizet adunk a keverékhez, majd szobahőmérsékleten 30 percen át keverjük. A vizes fázist elkülönítjük, a szerves fázist pedig 5%-os sósavval és vízzel mossuk. A klór-benzolt, az etil-4-bróm-2-penténoátot és az alacsony forráspontú melléktermékeket vákuumban kidesztilláljuk, így 10,47 g etil-4-[4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténoátot nyerünk. A kitermelés: 73,5%.

3—37. példa

Az 1. példában ismertetett eljárást hajtjuk végre azzal az eltéréssel, hogy a 4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenol és az etil-4-bróm-2-penténoát helyett más, az 1. táblázatban felsorolt fenolgyűletet, illetve halogénvegyületet alkalmazunk. A reakciót a példánál ismertetett módon fogatosítjuk. A nyert terméket és a kitermelést a 2. táblázat mutatja.

1. táblázat

Példa	Fenolgyűlet	Kiindulási anyagok Halogénvegyület
5	3. 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-penténoát
	4. 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	4-bróm-2-penténsav
10	5. 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	2-bróm-propionsav
	6. 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	etil-4-klór-penténoát
15	7. 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-hepténoát
	8. 4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	oktil-4-bróm-2-penténoát
	9. 4-(3-trifluormetil-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-penténoát
20	10. 4-(2-klór-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	4-klór-2-penténsav
	11. 4-(2-nitro-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-penténoát
25	12. 4-(2-bróm-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-penténoát
	13. 4-fenoxi-fenol	4-bróm-2-penténsav
	14. 4-(2-klór-fenoxi)-fenol	butil-4-bróm-2-penténoát
30	15. 4-(4-ciano-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-penténoát
	16. 4-(2,4-diklór-fenoxi)-fenol	etil-2-klór-propánoát
	17. 4-(2-nitro-4-klór-fenoxi)-fenol	izopropil-2-bróm-propánoát
35	18. 4-(2-klór-4-nitró-fenoxi)-fenol	etil-2-bróm-acetát
	19. 4-(2-nitro-4-klór-fenoxi)-fenol	etil-4-bróm-2-buténoát
40	20. 4-(4-nitro-fenoxi)-fenol	etil-2-bróm-buténoát
	21. 4-(4-bróm-fenoxi)-fenol	izopropil-4-bróm-2-penténoát
	22. 4-(3,5-diklór-piridil-2-oxi)-fenol	etil-2-bróm-propánoát
45	23. 4-(3,5-diklór-piridil-2-oxi)-fenol	butil-4-bróm-2-penténoát
	24. 4-(5-nitro-piridil-2-oxi)-fenol	etil-2-bróm-propánoát
	25. 4-(5-nitro-piridil-2-oxi)-fenol	etil-4-bróm-2-penténoát
50	26. 4-fenoxi-fenol	metil-4-klór-3-metil-2-buténoát
	27. 4-(4-klór-fenoxi)-fenol	izopropil-4-bróm-3-metil-2-buténoát
	28. 4-(5-metil-2-izopropil-fenoxi)-fenol	2-klór-propionsav
55	29. 4-(3-metil-fenoxi)-fenol	2-klór-propionsav
30.	4-(4-klór-3-metil-fenoxi)-fenol	2-klór-propionsav
31.	4-(4-trifluormetil-fenoxi)-fenol	izobutil-2-bróm-propánoát
60		

9				10			
Pél- da	Kiindulási anyagok			Pél- da	Termék	Fizikai jellem- ző n_D^{20}	Kiter- melés %
	Fenolveregyület	Halogénvegyület			Fenoxi-karbonsav származék	o.p. = olvadás- pont °C	
32.	4-(2-bróm-4-trifluor- metil-fenoxi)-fenol	etil-2-bróm- propánoát		5			
33.	4-(5-bróm-piridil-2- oxi)-fenol	2-klór-ecetsav		15.	etil-4-[4-(4-ciano-fenoxi)- fenoxi]-2-penténoát	$n = 1,5625$	93,7
34.	4-(3,5-dibróm-piridil- 2-oxi)-fenol	2-bróm-propionsav		16.	etil-2-[4-(2,4-diklór- fenoxi)-fenoxi]- propánoát	$n = 1,5601$	90,0
35.	4-(3,5-diklór-piridil- 2-oxi)-fenol	metil-2-klór-acetát	10	17.	izopropil-2-[4-(2-nitró- 4-klór-fenoxi)-fenoxi]- propánoát	$n = 1,5605$	97,1
36.	4-(5-klór-piridil-2- oxi)-fenol	metil-2-bróm- propánoát		18.	etil-2-[4-(2-klór-4- nitró-fenoxi)-fenoxi]- acetát	o.p. = 92—95	97,0
37.	4-(3,5-dijod-piridil-2- oxi)-fenol	etil-2-bróm-propánoát	15	19.	etil-4-[4-(2-nitró-4-klór- fenoxi)-fenoxi]-2- buténoát	$n = 1,5790$	97,5
2. táblázat.				20.	etil-2-[2-(4-nitró-fenoxi)- fenoxi]-buténoát	$n = 1,5701$	94,3
Pél- da	Termék	Fizikai jellem- ző n_D^{20}	Kiter- melés %	21.	izopropil-4-[4-(4-bróm- fenoxi)-fenoxi]-2- penténoát	$n = 1,5724$	95,0
	Fenoxi-karbonsav származék	o.p. = olvadás- pont °C		22.	etil-2-[4-(3,5-diklór- piridil-2-oxi)-fenoxi]- propánoát	$n = 1,5603$	90,2
3.	etil-4-[4-(4-trifluormetil- fenoxi)-fenoxi]-2- penténoát	$n = 1,5195$	96,0	23.	butil-4-[4-(3,5-diklór- piridil-2-oxi)-fenoxi]- 2-penténoát	$n = 1,5565$	92,7
4.	4-[4-(4-trifluormetil- fenoxi)-fenoxi]-2- penténsav	$n = 1,5119$	91,2	30	etil-2-[4-(5-nitró-piridil- 2-oxi)-fenoxi]-propánoát	$n = 1,5557$	91,3
5.	2-[4-(4-trifluormetil- fenoxi)-fenoxi]- propionsav	o.p. = 136—138	90,5	25.	etil-4-[4-(5-nitró-piridil- 2-oxi)-fenoxi]-2- penténoát	$n = 1,5684$	89,2
6.	etil-4-[4-(4-trifluormetil- fenoxi)-fenoxi]- penténoát	$n = 1,5080$	94,5	35	metil-4-(4-fenoxi- fenoxi)-3-metil-2- buténoát	o.p. = 55—56	91,0
7.	etil-4-[4-(4-trifluormetil- fenoxi)-fenoxi]- penténoát	$n = 1,5103$	95,0	27.	izopropil-4-[4-(4-klór- fenoxi)-fenoxi]-3-metil- 2-buténoát	o.p. = 49—50	98,0
8.	oktil-4-[4-(4-trifluor- metil-fenoxi)-fenoxi]- 2-penténoát	$n = 1,5045$	96,5	28.	2-[4-(5-metil-2-izo- propil-fenoxi)-fenoxi]- propionsav	o.p. = 91—92	91,1
9.	etil-4-[4-(3-trifluormetil- fenoxi)-fenoxi]-2- penténoát	$n = 1,5155$	96,0	45	2-[4-(3-metil-fenoxi)- fenoxi]-propionsav	o.p. = 78—79	92,5
10.	4-[4-(2-klór-4-trifluor- metil-fenoxi)-fenoxi]- 2-penténsav	o.p. = 88—89	87,3	30.	2-[4-(4-klór-3-metil- fenoxi)-fenoxi]- propionsav	o.p. = 128—129	90,5
11.	etil-4-[4-(2-nitró-4- trifluormetil-fenoxi)- fenoxi]-2-penténoát	$n = 1,5343$	95,6	50	31. izobutil-2-[4-(4-trifluor- metil-fenoxi)-fenoxi]- propánoát	o.p. = 55—57	90,8
12.	etil-4-[4-(2-bróm-4- trifluormetil-fenoxi)- fenoxi]-2-penténoát	$n = 1,5341$	96,0	32.	etil-2-[4-(2-bróm-4- trifluormetil-fenoxi)- fenoxi]-propánoát	$n = 1,5541$	91,1
13.	4-(4-fenoxi-fenoxi)-2- penténoát	o.p. = 113—114	94,7	55	2-[4-(5-bróm-piridil- 2-oxi)-fenoxi]-ecetsav	o.p. = 130—132	93,1
14.	butil-4-[4-(2-klór- fenoxi)-fenoxi]-2- penténoát	$n = 1,5547$	95,1	34.	2-[4-(3,5-dibróm-piridil- 2-oxi)-fenoxi]- propionsav	o.p. = 68—70	90,3
6				60			

Pél- da	Termék Fenoxi-karbonsav származék	Fizikai jellem- ző n_D^{20} o.p.=olvadás- pont °C	Kiter- melés %
35.	metil-2-[4-(3,5-diklór- piridil-2-oxi)-fenoxi]- acetát	o.p.=52—54	93,7
36.	metil-2-[4-(5-klór- piridil-2-oxi)-fenoxi]- propánoát		
37.	etil-2-[4-(3,5-dijod- piridil-2-oxi)-fenoxi]- propánoát	o.p.=88—90	92,0
		o.p.=85—87	90,0

38—48. példa

Az 1. példa szerinti eljárást hajtjuk végre azzal az eltéréssel, hogy a tributil-etil-ammónium-bromid helyett más, a 3. táblázatban felsorolt kvaterner ammóniumsót, ill. kvaterner foszfóniumsót alkalmazunk. Termékként etil-4-[4-(4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténoátot nyerünk a táblázatban feltüntetett kitermeléssel.

3. táblázat

Pél- da	Kvaterner so	Kiter- melés (%)
38.	benzil-trimetil-ammónium-klorid	93,5
39.	benzil-trietil-ammónium-bromid	95,2
40.	benzil-trioktil-ammónium-klorid	94,1
41.	benzil-trifenil-foszfónium-klórid	94,7
42.	tetraetil-ammónium-bromid	94,5
43.	tetrabutil-ammónium-bromid	94,5
44.	tetrahexil-ammónium-bromid	93,2
45.	trioktil-metil-ammónium-klorid	94,1
46.	tetrabutil-foszfónium-bromid	95,0
47.	metil-trifenil-foszfónium-bromid	94,7
48.	butil-trifenil-foszfónium-bromid	94,3

49—56. példa

Az 1. példa szerinti eljárást hajtjuk végre azzal az eltéréssel, hogy klór-benzol helyett más, a 4. táblázatban felsorolt nempoláros oldószert alkalmazunk. Termékként etil-4-[4-(4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténoátot nyerünk, a táblázatban feltüntetett kitermeléssel.

4. táblázat

Példa	Oldószer	Kitermelés (%)
5 49.	benzol	95,0
50.	toluol	95,1
51.	xilol	94,7
52.	diklór-benzol	94,5
53.	kloroform	94,0
10 54.	tetraklór-metán	94,1
55.	n-hexán	94,0
56.	ciklohexán	93,7

15 57. példa

Az 1. példa szerinti eljárást hajtjuk végre azzal az eltéréssel, hogy 67,0 g (0,412 mól) etil-4-klór-2-penténoátot alkalmazunk a 85,4 g (0,412 mól) etil-4-bróm-2-penténoát helyett. Termékként etil-4-[4-(4-trifluorometil-fenoxi)-fenoxi]-2-penténoátot nyerünk, 83,4%-os kitermeléssel.

25

Szabadalmi igénypont:

Eljárás (III) általános képletű fenoxi-karbonsav származékok előállítására, e képletben R jelentése (1) vagy (2) általános képletű csoport, amely képletekben X_1 jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1—4 szénatomos alkilcsoport, trifluor-metilcsoport, nitrocsoport vagy ciánocsoport, X_2 jelentése hidrogénatom, halogénatom, 1—4 szénatomos alkilcsoport, nitrocsoport vagy ciánocsoport, R' jelentése (3), (4), (5) vagy (6) általános képletű csoport és e képletekben R_1 jelentése hidrogénatom vagy 1—4 szénatomos alkilcsoport és R_2 jelentése hidrogénatom vagy 1—9 szénatomos alkilcsoport, s az eljárás során (I) általános képletű fenol vegyületet — R jelentése a már megadott — bázis jelenlétében (II) általános képletű halogénvegyülettel — R' jelentése a már megadott és X jelentése halogénatom — reagáltatunk, azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagokat apoláris oldószerben reagáltatjuk, a fenol vegyületre vonatkoztatott legalább 0,005 molarányú kvaterner ammónium- vagy foszfóniumsó jelenlétében, amely lehet benzil-trialkil-ammóniumsó, tetraalkil-ammóniumsó, benzil-trialkil-foszfóniumsó, tetraalkil-foszfóniumsó, trifenil-alkil-foszfóniumsó vagy trifenil-benzil-foszfóniumsó, 50—90 °C közötti reakció hőmérsékleten.

